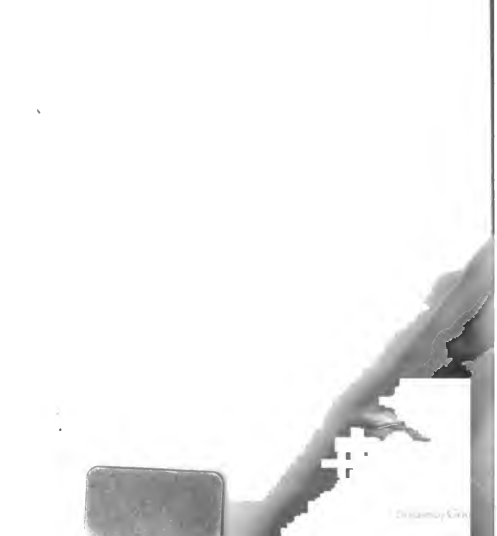












# INHALT.

Seite

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## I. SITZUNG VOM 7. JÄNNER 1892.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 7. Jänner d. J. erfolgte Ableben ihres wirklichen Mitgliedes, des Herrn Hofrathes und emerit. Universitäts-Professors Dr. Ernst Ritter v. Brücke in Wien, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt eine Arbeit von Dr. C. Schierholz in Wien vor, betitelt: »Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor«.

Herr Alfred Justus R. v. Dutczyński in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität unter der Aufschrift: »Die Resultirende, Grundriss eines neuen philosophischen und biologischen Systems und neuer physiologischer Anschauungen«.

Das w. M. Herr Prof. Friedrich Brauer gibt eine Übersicht der bis jetzt aus Afrika bekannt gewordenen Oestriden (25) und beschreibt die Larven von zwei neuen Gattungen (*Dermatoestrus strepsicerontis* aus dem Kudu und *Strobiloestrus antilopinus* aus dem Klippspringer), welche Herr Dr. Holub freundlichst dem kaiserlichen Museum überlassen hat.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Risley, H. H., The tribes and Castes of Bengal. Anthropometric Data. Vol. I and II. Calcutta, 1891; 8°.

# Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor

von

Dr. C. Schierholz.

(Mit 5 Textfiguren.)

Obwohl zur quantitativen Trennung von Jod, Brom und Chlor schon manche, theils sehr beachtenswerthe Vorschläge gemacht wurden, so lassen dieselben doch mehr oder weniger im Stich, wenn es sich, wie in den meisten Fällen, darum handelt, bei Gegenwart von viel Chlor sehr kleine Mengen von Brom und Jod scharf zu bestimmen.

Für diesen Zweck glaubt Verfasser eine Methode empfehlen zu dürfen, welcher die Unlöslichkeit von Jodsilber in mässig concentrirten Chlornatriumlösungen und die Trennbarkeit des Broms vom Chlor durch Destillation mit Lösungen von Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat zu Grunde liegt.

Letzteres wurde zu dieser Trennung zuerst von J. White[1] vorgeschlagen, jedoch nach einer Methode, welche vom Verfasser mehrfach umgeändert wurde.

Für diejenigen Fälle, in welchen Jod, Brom und Chlor in je relativ grösserer Menge zugegen sind, kann auch folgende indirecte Methode empfohlen sein, welche nur zwei Wägungen erfordert.

## I. Indirecte Methode.

Eine solche wurde zuerst von F. Field[2] vorgeschlagen und bestand darin, dass drei gleiche Raumtheile der zu prüfenden

---

[1] J. White, Chem. News, 57, 233.

[2] F. Field, Quart. Journ. of Chem. Soc., 10, Nr. 39; Journal für prakt. Chemie, 73.

Lösung mit Silbernitrat ausgefällt wurden und das Chlorsilber einer dieser Fällungen durch Digeriren mit Bromkaliumlösung in Bromsilber, und eine andere Fällung ebenso mit Jodkaliumlösung in Jodsilber umgesetzt werden sollten. Jedoch leidet diese Methode nach M. Siewert[1] an dem Übelstand, dass die Umsetzung von Chlor- in Bromsilber nicht vollständig stattfinden soll. Es gelingt dies übrigens sehr leicht, wenn man den chlorsilberhaltigen Niederschlag, selbst wenn derselbe aus reinem Chlorsilber besteht, mit concentrirter Bromalkalilösung einige Minuten siedet und dann stark verdünnt.

Es ist daher eine indirecte Bestimmung der drei Haloide, wenn keines derselben in zu geringer Menge vorhanden ist, ganz gut, und zwar mit nur zwei Wägungen, auf folgende Weise möglich.

Zwei gleiche Raumtheile der zu prüfenden neutralen Lösung werden abgemessen und der eine mit am besten $^1/_{20}$ Normalsilberlösung in bekannter Weise titrirt, bis ein Tropfen eine bleibende Röthung hervorruft. Da aber der Niederschlag später möglichst genau zu wiegen ist, so ist es nothwendig, die kleine mit ausgeschiedene Menge chromsauren Silbers durch einen Tropfen verdünnte Salzsäure in Chlorsilber umzusetzen, wofür später von dem gefundenen Chlor 0·1—0·2 *mg* abzurechnen sind. Der Niederschlag enthält alles Chlor, Brom und Jod und wird gewogen *(a)*.

Der zweite Raumtheil kann nunmehr Anfangs zu einer bequemen Vorprobe dienen, um zu entscheiden, ob überhaupt Brom und Jod genügend zu einer indirecten Bestimmung vorhanden sind.

Zu diesem Zweck setzt man zuerst nur den ungefähr zehnten Theil so viel Silberlösung zu, als vorher angewendet wurde, rührt um bis der Niederschlag zusammenballt und nimmt dessen Färbung in Augenschein. Ist dieselbe bedeutend schwächer als von frischgefälltem Bromsilber, so würde ein weiterer Silberzusatz zu der abgegossenen Lösung eine rein weisse Fällung von Chlorsilber hervorrufen und sich überhaupt die indirecte Methode wegen zu geringen Gehaltes an Brom

[1] M. Siewert, Zeitschrift für analyt. Chemie, 7, 469.

und Jod nicht mehr empfehlen. Ist der Niederschlag aber ähnlich gefärbt als Bromsilber, so ist mindestens der zehnte Theil an Äquivalenten von Brom und Jod zu Chloräquivalenten vorhanden oder auch mehr, daher genügend zur Ausführung der Methode.

Hierzu sind nunmehr einige Gramm jodfreien Bromkalis zuzusetzen und, nachdem diese durch Erwärmen gelöst sind, noch so viel Silberlösung, dass im Ganzen nun möglichst genau ebenso viel sich darin vorfindet als in dem ersten Raumtheil.

Hierauf wird die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, dabei zweckmässig etwas concentrirt, wodurch etwa mitgefälltes Chlorsilber theils gelöst, theils in Bromsilber umgewandelt wird. Durch Verdünnen mit kaltem Wasser auf zum Beispiel 300 $cm^3$, wenn 3 *g* Bromkali zugesetzt waren, gelangt nun auch das gelöste Silber als Bromsilber völlig zur Ausscheidung.

Der Niederschlag welcher bald filtrirt werden kann, enthält alles Jod und Silber und im Übrigen nur Brom. Er wird gleichfalls gewogen *(b)*.

Wird nun die allem Silber einer Fällung entsprechende Menge Bromsilber gleich *c* gesetzt, so lässt sich aus $(b-c) . 5 \cdot 006$ das Jodsilber und aus $(b-a) . 3 \cdot 223$ das Chlorsilber berechnen, und beide von *a* abgezogen ergeben als Rest das Bromsilber.

Das Verhältniss der Werthe *a*, *b* und *c* zu einander lässt sich in folgender Weise schematisch skizziren.




Das Wesentliche der Methode besteht also darin, dass mit nur zwei Wägungen alle drei Haloide bestimmt werden können, und wurden so beispielsweise aus drei Lösungen folgende Werthe erhalten.



| | Enthaltend | Gefunden |
|---|---|---|
| Lösung 1. | ClNa 163·4 *mg* = Cl 99 *mg* | 99·3 *mg* |
| | BrKa 39·1 *mg* = Br 26·3 *mg* | 25·3 *mg* |
| | JKa 8·1 *mg* = J 6·2 *mg* | 6·7 *mg* |
| Lösung 2. | ClNa 40·9 *mg* = Cl 24·75 *mg* | 24·6 *mg* |
| | BrKa 39·1 *mg* = Br 26·3 *mg* | 26·7 *mg* |
| | JKa 40·7 *mg* = J 31·1 *mg* | 31·4 *mg* |
| Lösung 3. | ClNa 8·2 *mg* = Cl 4·9 *mg* | 4·5 *mg* |
| | BrKa 39·1 *mg* = Br 26·3 *mg* | 27·3 *mg* |
| | JKa 162·9 *mg* = J 124·5 *mg* | 124·5 *mg* |

Bei der Einfachheit der Methode sind die Resultate befriedigend, nur fallen dieselben für kleine Mengen eines der Haloide relativ ungünstiger aus, was aber mehr von den unvermeidlichen Fehlerquellen, als von einer Mangelhaftigkeit der Methode herzurühren scheint. Denn würde das Chlor nicht vollständig durch Brom ersetzt, so müssten die Werthe *b* zu niedrig ausgefallen, daher zu wenig Chlor und Jod und zu viel Brom gefunden worden sein, was in den angeführten Beispielen so gut wie nicht eingetreten ist.

Es wurde auch versucht, 286 *mg* frischgefälltes Chlorsilber (enthaltend 70·8 *mg* Chlor) durch Kochen mit 10 *g* Bromkalium und 20 $cm^3$ Wasser und darauffolgendes Verdünnen auf 800 $cm^3$ in Bromsilber umzuwandeln. Bromsilber wurden 375·3 *mg* erhalten, so dass die Umsetzung eine vollständige war. Es ist dazu nur nöthig, eine hinreichende Menge Bromkalium anzuwenden und hinreichend zu verdünnen.

Im Übrigen ist bei der Ausführung der Methode darauf zu achten, dass die Silberlösungen möglichst gleich abgemessen und die nicht etwa bei 100° getrockneten, sondern im Porzellantiegel geschmolzenen Niederschläge möglichst genau zu wiegen sind. Auch ist zu beachten, dass das im Filter noch haftende Brom- und Chlorsilber, nachdem der Niederschlag in einen geräumigen Porzellantiegel gespritzt wurde, durch concentrirtes Ammon und Erwärmen in Lösung zu bringen und in den Tiegel zu waschen und auch die Asche des Filters, welche noch Jodsilber enthalten kann, hinzuzufügen ist.

Die Niederschläge sind während des Filtrirens nicht unnöthig dem Tageslicht auszusetzen, wiewohl erwähnt sein mag, dass Brom- und Chlorsilber durch Gegenwart kleiner Mengen Jodsilber gegen die reducirende Wirkung des Lichtes auffallend geschützt sind.

Bei Ausarbeitung der eben beschriebenen indirecten Methode entstand die Frage, wie weit die Löslichkeit von Brom- und Chlorsilber in Lösungen von Brom-, respective Chloralkalien reicht. Es wurden zu diesem Zwecke Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, welche als Grundlage der später beschriebenen directen Trennungsmethode vorher besprochen werden mögen.

## II. Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Lösungen der Alkalihaloide.

### *a)* Chlorsilber.

Da nur relativ kleine Mengen von Chlorsilber in selbst concentrirten Chloralkalilösungen löslich sind, so ist es gleich, ob die Löslichkeitsbestimmung durch Zusatz einer Silbernitratlösung oder von frisch gefälltem Chlorsilber ausgeführt wird. Die auf beiden Wegen erhaltenen Löslichkeitscurven decken sich.

Zur Bestimmung wurden selbstverständlich brom- und jodfreie Chloralkalien genommen.

Die Löslichkeit von Chlorsilber in Chloralkalilösungen ist in erster Linie von der Concentration der letzteren und ferner auch von der Temperatur sehr abhängig.

#### 1. Einfluss der Concentration.

Die Curven beziehen sich Anfangs auf bei 15° gesättigte Lösungen, und zwar:

| | Wasser | | Chlorsilber | Spec. Gewicht | 100 $cm^3$ enthalten | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Curve *b* auf 100 *g* Chlornatrium | +280 $cm^3$, | gelöst | 485 *mg* | 1·207 | 0·127% | Chlorsilber |
| Curve *a* auf 100 *g* Chlorkalium | +300 $cm^3$, | » | 334 *mg* | 1·179 | 0·084% | » |
| Curve *c* auf 100 *g* Chlorammonium | +280 $cm^3$, | » | 1051 *mg* | 1·080 | 0·276% | » |

Der Grad der Verdünnung ist in dem Schema durch die Anzahl Cubikcentimeter Wasser angegeben, in welchen 100 *g* des Chloralkali gelöst sind.

Zu bemerken ist, dass auf gleiche Gewichtsmengen bezogen, Chlorkalium am wenigsten, Chlornatrium etwas mehr und Chlorammonium reichlicher, etwa die doppelte Menge Chlorsilber löst.

Ferner ist auffallend, wie die Löslichkeitscurven von Chlorsilber in Lösungen der Chloralkalien mit zunehmender Verdünnung der Letzteren Anfangs sehr steil fallen, später etwas

Löslichkeitscurven von Chlorsilber bei 15° in Chlornatrium-, Chlorkalium- und Chlorammoniumlösung von verschiedener Concentration.

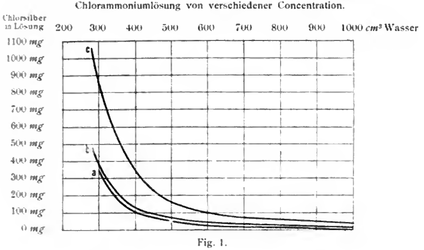



Fig. 1.

gleichmässiger abnehmen, doch so, dass für Chlorkalium- und Chlornatriumlösung bei einer Verdünnung von ungefähr 1 zu 10 und für Chlorammoniumlösung bei 1 zu etwa 20 die Silberlöslichkeit gleich Null oder wenigstens ganz minimal wird.

Man kann daher durch eine dementsprechende Verdünnung einer solchen Lösung alles gelöste Chlorsilber ausscheiden.

Auf gleiche Äquivalente umgerechnet lösen in concentrirter Lösung:

| | | |
|---|---|---|
| 127·4 *g* Chlorkalium | = 426 *mg* | Chlorsilber |
| 100·0 *g* Chlornatrium | = 485 *mg* | » |
| 91·4 *g* Chlorammonium | = 964 *mg* | » |



Auch den Äquivalenten nach wirkt Chlorkalium am wenigsten, Chlorammonium am meisten lösend auf Chlorsilber, was insofern leicht erklärt werden kann, als Chlorammonium aus Ammoniak und Chlorwasserstoff zusammengesetzt ist, welche beide für sich allein schon Chlorsilber lösen, das erstere sehr reichlich, Chlorwasserstoff aber in geringerem Grade und zwar: 97·5 *g* Salzsäure von 1·185 sp. G. (36·4 *g* Cl H) = 146 *mg* Chlorsilber.

## 2. Einfluss der Temperatur.

Die Löslichkeit von Chlorsilber in sowohl concentrirten, wie verdünnteren Chloralkalilösungen wächst auffallend mit zunehmender Temperatur, besonders in der Nähe der Siedepunkte.

Zu den nachfolgenden Bestimmungen wurde frischgefälltes Chlorsilber in Lösung gebracht, doch zeigte sich bei einem Versuch, dass durch directen Zusatz von Silbernitrat der gleiche Werth erhalten wurde.

So lösen:

*a)* 100 *g* Chlornatrium und 280 $cm^3$ Wasser (concentrirte Lösung) 485 *mg* Chlorsilber bei 15° und 2170 *mg* bei 109° (Siedepunkt);

*b)* 100 *g* Chlorammonium und 280 $cm^3$ Wasser (concentrirte Lösung) 1050 *mg* Chlorsilber bei 15° und 4000 *mg* bei 110° (Siedepunkt).

*c)* 100 *g* Chlornatrium und 620 $cm^3$ Wasser (14%ige Lösung) 52 *mg* Chlorsilber bei 15° und 774 *mg* bei 104° (Siedepunkt).

Diesen drei Chloralkalilösungen entsprechen die nachfolgenden, mit denselben Buchstaben bezeichneten Curven.

Die Curven *a* und *b* beziehen sich auf die Löslichkeit von Chlorsilber in bei 15° gesättigten Lösungen von 100 *g* Chlornatrium (*a*) und Chlorammonium (*b*) und schliessen mit den Siedepunkten 109° für die Chlornatriumlösung und 110° für die Chlorammoniumlösung ab. Eine kochend gesättigte Chlornatriumlösung siedet bei 110° und löst um wenig mehr Chlorsilber, hingegen siedet eine kochend gesättigte Chlorammonium-

lösung bei 115° und vermag dann reichlich doppelt so viel Chlorsilber zu lösen, als eine bei 15° gesättigte und siedende.

Die Curve *c* stellt die Löslichkeit von Chlorsilber in einer verdünnteren, 14%igen Lösung von 500*g*, also der fünffachen Menge Chlornatrium dar und verläuft, was für andere Verdünnungen auch gilt, mit zunehmender Temperatur relativ steiler als Curve *a* für concentrirte Lösung, welche beim Siede-

Löslichkeitscurven von Chlorsilber in Chloralkalilösungen bei verschiedener Temperatur.

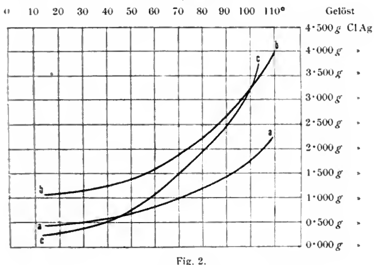



Fig. 2.

punkt auch nur etwa fünfmal, während die 14%ige Lösung fünfzehnmal so viel Chlorsilber löst als je bei gewöhnlicher Temperatur.

Bestimmungen über die Löslichkeit von Chlorsilber in Lösungen verschiedener Chlorsalze wurden von H. Hahn[1] ausgeführt. Er fand, dass 28·45 Chlorammonium in bei 24°5 concentrirter Lösung bei 30°6 0·3397 Chlorsilber lösen, demnach berechnet sich auf 100*g* Chlorammonium 1197 *mg* gelöstes Chlorsilber, während dieser Werth aus Curve *b* bei 30°6 ermittelt ungefähr 1170*mg* Chlorsilber darstellt. Da Hahn eine bei 24°5 gesättigte Chlorammoniumlösung nahm, während die

[1] Chemik. Kal. R. Biedermann, 1889.

Curve *b* sich auf eine bei 15° gesättigte bezieht, welche natürlich auch bei 30°6 etwas weniger löst, so dürften die Werthe stimmen.

Für Chlornatrium gibt er jedoch 0·1053 Chlorsilber an, welche durch 25·96 Chlornatrium in bei 19°6 gesättigter Lösung gleichfalls bei 19°6 gelöst werden, also auf 100 *g* Chlornatrium 406 *mg* Chlorsilber, während nach Curve *a* bei 19°6 485 bis 490 *mg* Chlorsilber gelöst sind, also erheblich mehr.

Jedoch bieten sich in diesem Falle der Bestimmung gewisse Schwierigkeiten, da eine concentrirte Chlornatriumlösung bei verschiedenen Temperaturen in Bezug auf Chlornatriumgehalt keine grossen Unterschiede aufweist, beim Erwärmen daher relativ bald Chlornatrium ausscheidet, welches wieder schwierig in Lösung zu bringen ist und höchstwahrscheinlich auch gelöstes Chlorsilber krystallinisch mit niederreisst. Dieses ist sicher dann der Fall, wenn eine concentrirte, mit Chlorsilber gesättigte Chlornatriumlösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es scheiden sich durchsichtige Chlornatriumkrystalle ab, welche aber zum zwanzigsten Theil aus Chlorsilber bestehen, während in der Lösung auf 200 Theile Chlornatrium nur 1 Theil Chlorsilber sich befand. In demselben Masse verringert sich der Chlorsilbergehalt der Lösung bis auf 1:450 ClNa.

Chlorsilber ist demnach i s o m o r p h mit Chlornatrium.

Wenn man daher eine heiss mit Chlorsilber gesättigte Chlornatriumlösung erkalten und längere Zeit stehen und verdunsten lässt, erscheint sie nicht mehr mit Chlorsilber gesättigt.

Auf kaltem Wege gelingt eine Sättigung auch nicht. In Curve *a* wurde der Sättigungsgrad in der Art bestimmt, dass eine gewogene Menge der bei 15° gesättigten Chlornatriumlösung mit so siel frischgefälltem Chlorsilber versetzt wurde, als sich nach längeren Erwärmen, unter Ersatz des verdunsteten Wassers bequem in Lösung bringen liess. Nach vollständigem Erkalten wurde das Gewicht wieder genau hergestellt und wiederholt Silbernitratlösung zugesetzt, bis schliesslich nach jedesmaliger Concentration die Lösung bei 15° und dem corrigirten Gewicht damit gesättigt war.

Wie schon erwähnt, krystallisirt aus einer solchen Lösung das Chlorsilber mit Chlornatrium in stärkerem Verhältniss aus als es gelöst war. Dies gelingt aber nicht mit einer silberhaltigen Chlorammoniumlösung, welche beim langsamen Verdunsten silberfreie Krystallschuppen von Chlorammonium ausscheidet und ausserdem das Chlorsilber, wie es scheint, pulverförmig absetzt. Auch aus mit Silber gesättigten concentrirten Chlorkalium- und Bromkaliumlösungen gelangt beim freien Verdunsten silberfreies Chlorkalium oder Bromkalium zur Krystallisation, während Chlorsilber amorph abgeschieden wird.

### *b)* **Bromsilber.**

Hier wurde die Löslichkeitsbestimmung nur in Lösungen von Chlornatrium oder Bromkalium oder Gemischen von beiden ausgeführt.

#### 1. Chlornatrium.

100 *g* lösen in concentrirter Lösung bei 15° 474 *mg* Bromsilber (274 *mg* Silber).

100 *g* lösen in 21%iger Lösung bei 15° 188 *mg* Bromsilber (122 *mg* Silber).

Diese Bestimmungen wurden nicht in der Art ausgeführt, dass gefälltes Bromsilber mit Chlornatriumlösung behandelt wird. Dies würde je nach der Menge des Bromsilbers zu verschiedenen Zahlen führen und würde auch der ungelöst bleibende Rückstand zum Theil in Chlorsilber überführt, wie M. Siewert[1] bekannt gibt.

Die Ausführung dieser Bestimmungen ist unter 3) genau angegeben.

#### 2. Bromkalium.

100 *g* Bromkalium in concentrirter Lösung bei 15° lösen 3019 *mg* Bromsilber (1730 *mg* Silber), also 6·4 mal so viel als eine gleiche Gewichtsmenge Chlornatrium und 13 mal so viel als äquivalent viel Chlornatrium. Bromkalium zeigt daher ein bedeutend höheres Löslichkeitsvermögen für Bromsilber oder Silber im Allgemeinen, da z. B. Chlorsilber in Bromsilber umgewandelt würde, als Chlornatrium.

---

[1] M. Siewert, Zeitschrift für analytische Chemie, 7, 469.

### 3. Chlornatrium und Bromkalium.

Denkt man sich in einer Chlornatriumlösung das Chlornatrium nach und nach durch äquivalent viel Bromkalium ersetzt, so geht Anfangs ganz im Widerspruch zu dem oben angeführten hohen Löslichkeitsvermögen des letzteren für Silber die Silberlöslichkeit zurück, nimmt aber später wieder

Löslichkeitscurven von Silbernitrat in gemischten Lösungen von Chlornatrium und Bromkalium.

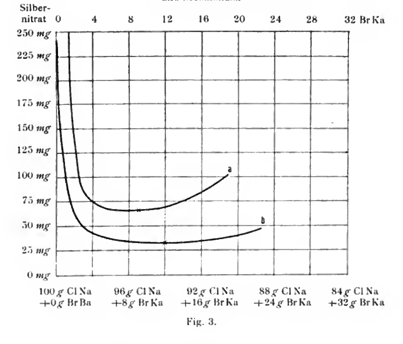



Fig. 3.

zu, wie die folgenden Curven zeigen, von welchen *a* sich auf eine bei 15° concentrirte und *b* auf eine 21%ige Chlornatriumlösung bezieht, in welchen nach und nach das Chlornatrium durch äquivalent viel Bromkalium ersetzt wurde, wie in dem Schema angegeben ist. Das in Lösung gebrachte Silber wurde als Nitrat zugesetzt und ist auch als solches in Milligrammen angeführt, da man nicht wissen kann, wie viel davon als Chlorsilber oder Bromsilber gelöst ist.

Wie die Curven zeigen ist also bei einem bestimmten Verhältnisse der gelösten Chlor- und Bromsalze zu einander ein Minimum der Silberlöslichkeit vorhanden, welches für eine concentrirte Lösung (Curve *a*) bei 95 *g* Chlornatrium zu 10 *g* Bromkalium eintritt und für diese Mengen 67 *mg* Silbernitrat beträgt. 10 *g* Bromkalium allein lösen 302 *mg* Bromsilber oder 275 *mg* Nitrat und 95 *g* Chlornatrium allein lösen 460 *mg* Bromsilber oder 547 *mg* Nitrat. Bei Verdünnungen erscheint der Minimalwerth bei etwas höherem Bromgehalt und beträgt zum Beispiel bei einer Anfangs 21%igen Chlornatriumlösung, wie Curve *b*, 37 *mg* Silbernitrat.

Es sind dies auffallend niedere Beträge, verglichen mit denen, welche einerseits durch reine Chlornatriumlösung, wie auch anderseits durch reine Bromkaliumlösung gelöst werden, und die Thatsache, dass Gemische von beiden Lösungen weniger silberlösend sind, ist wohl am besten so zu erklären, dass sich das in bromalkaliarmen Lösungen gelöste Silber, selbst Bromsilber, grösstentheils als Chlorsilber darin vorfindet. Wird nun der Bromgehalt auf Kosten des Chlorgehaltes vermehrt, so wird die Gleichgewichtslage der gelösten Substanzen gestört zu Gunsten einer Bildung und anfänglichen Ausscheidung von Bromsilber, bis bei fortgesetztem Ersatz des Chlors durch Brom, das neugebildete Bromsilber nicht mehr ausgeschieden, sondern in Lösung gehalten wird.

Es lässt sich also sagen, dass man zu 100 *g* Chlornatrium in concentrirter Lösung, auch wenn ein Theil des Chlornatriums durch Bromkalium ersetzt ist, 68 *mg* und in 21%iger Lösung 37 *mg* Silbernitrat setzen kann, ohne besorgen zu müssen, dass nach dem Erwärmen und Wiedererkalten Chlor- oder Bromsilber ausgeschieden wird, ganz gleich, wie viel Chlor durch Brom ersetzt ist.

Wenn man zum Beispiel in der Curve *b* den Punkt aufsucht, bei welchem das gelöste Bromkalium genau dem gelösten Silbernitrat entspricht, so gelangt man zu dem wirklichen Löslichkeitscoëfficienten von Bromsilber in einer Chlornatriumlösung entsprechender Concentration. Dieser Werth wurde in diesem Falle zu 188 *mg* ermittelt und seine Richtigkeit durch den praktischen Versuch bestätigt, indem so viel frischgefälltes

Bromsilber durch Erhitzen und Concentriren einer 21%igen Lösung von 100 g Chlornatrium in Lösung gebracht und die Lösung nach dem Erkalten allmälig mit Wasser bis zu einer geringen bleibenden Trübung versetzt und sodann gewogen wurde, wobei sich zeigte, dass das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht war. Die Lösung war daher mit Bromsilber gesättigt.

Diese Lösung wurde nun mit etwas concentrirter Bromkaliumlösung, welche für sich allein sehr silberlösend ist, versetzt, und es entstand Trübung und Ausscheidung von Bromsilber, wodurch die vorhergehende Ansicht, dass sich Bromsilber in Chlornatriumlösung grösstentheils als Chlorsilber löst, wesentlich gestützt wird. Denn wäre das Silber als Bromsilber in Lösung gewesen, so ist nicht zu erklären, dass es durch Bromkalizusatz ausgeschieden würde. Die Ausscheidung erfolgt nur, weil sich Bromsilber neu bildet.

Erwähnt mag sein, dass man die Löslichkeit von Bromsilber in reiner Chlornatriumlösung auch durch abwechselnde kleine Zusätze gleichwerthiger Silbernitrat- und Bromsalzlösungen und wiederholtes Concentriren bestimmen kann, und wurde in dieser Weise die Löslichkeit von Bromsilber, wie sie sub 1 angegeben ist, bestimmt.

Im Allgemeinen macht sich der Einfluss der Temperatur und der Concentrationsgrad der Chloralkalilösungen bei Bromsilber auf die Löslichkeit in ähnlicher Weise geltend als wie bei Chlorsilber.

### *c)* Jodsilber.

1. In reinen Chloralkalilösungen.

Im Gegensatz zu Brom- und Chlorsilber ist Jodsilber in concentrirten Chloralkalilösungen nur in sehr geringem Masse löslich. So lösen bei gewöhnlicher Temperatur:

100 *g* Chlornatrium = 0·95 *mg* Jodsilber
100 *g* Chlorammonium = 2·9 *mg* »

Bei den Siedepunkten dieser Lösungen geht jedoch zwanzig- bis dreissigmal mehr Jodsilber in Lösung, gelangt aber dann

nach völligem Erkalten so weit zur Ausscheidung, dass weniger gelöst bleibt als den obigen Werthen entspricht, die durch Auflösung von nur kleinen Mengen bestimmt wurden.

Als Beispiel mögen die zwei folgenden Bestimmungen dienen, bei welchen durch einen hinreichenden Zusatz von Silbernitrat alles Jod ausgefällt werden sollte.

| | Jodsilber | |
|---|---|---|
| | ausgeschieden | gelöst |
| 100 *g* Chlorammonium (conc. Lösung) + 5·3 *mg* Jodkalium | 2·5 *mg* | 5·0 *mg* |
| 100 *g* Chlorammonium (conc. Lösung) + 526·1 *mg* Jodkalium | 743·1 *mg* | 1·4 *mg* |

Auch in concentrirter Chlornatriumlösung bleibt um so weniger Jodsilber in Lösung, je mehr lösliche Jodverbindung zugegen und als Jodsilber ausgefällt wird, und ist die Lösung nicht mehr ganz concentrirt, sondern nur mässig verdünnt, etwa wie eine 24- oder 23%ige Lösung, so verringert sich die Löslichkeit von Jodsilber derart, dass man alles Jod, selbst sehr kleine Mengen durch einen geeigneten Zusatz von Silbernitrat ausscheiden kann.

Dieser Zusatz darf jedoch in bromfreien Chlornatriumlösungen nicht höher sein, als dass er dem vorhandenen Jod und ausserdem der Löslichkeit von Chlorsilber entspricht, welche für 100 *g* concentrirt gelöstes Chlornatrium, wie früher erwähnt, 485 *mg* Chlorsilber oder 576 *mg* Silbernitrat beträgt.

## 2. In bromalkalihaltigen Chloralkalien.

Ist aber die Chlornatriumlösung bromhaltig, so muss der erwähnte Überschuss, wenn nur Jodsilber ausfallen soll, noch kleiner sein, und ist, wie gleichfalls besprochen, bei dem Verhältniss von 95 *g* Chlornatrium zu 10 *g* Bromkalium am kleinsten und beträgt für diese Mengen 68 *mg* Silbernitrat.

Die Abscheidung des Jodsilbers wird aber bis zu diesem Bromalkaligehalt merkwürdigerweise noch gar nicht beeinflusst, da

95 *g* Chlornatrium + 10 *g* Bromkalium nur 1·2 *mg* Jodsilber lösen.

Bei gesteigertem Bromgehalt steigert sich auch die Löslichkeit für Jodsilber und wird schliesslich ziemlich hoch, wie folgt.

### 3. In reiner Bromkalilösung.

100*g* Bromkalium + 225*g* Wasser lösen 430*mg* Jodsilber.

100*g* Bromkalium in concentrirter Lösung lösen 525*mg* Jodsilber.

### 4. In jodhaltigen Brom- und Chloralkalien.

Wird zu einer reinen oder etwas bromhaltigen Chloralkalilösung nach und nach etwas Jodkalium gesetzt, so vergrössert sich ganz auffallend die Löslichkeit für Jodsilber. Zum Beispiel lösen in concentrirter Lösung, als Silbernitrat zugesetzt:

94*g* Chlornatrium + 12*g* Bromkalium + 0·002*g* Jodkalium = 1·0*mg* Silbernitrat.

94*g* Chlornatrium + 12*g* Bromkalium + 0·020*g* Jodkalium = 3·6*mg* Silbernitrat.

94*g* Chlornatrium + 12*g* Bromkalium + 0·200*g* Jodkalium = 28·0*mg* Silbernitrat.

Eine Curve würde scheinbar mit gesteigertem Jodalkaligehalt sich sofort erheben. Doch wird sich wahrscheinlich, wenn man mit grossen Mengen versuchen würde, Anfangs ähnlich, wie bei Silber in bromhaltigen Chloralkalien gezeigt wurde, ein Zurückgehen der Silberlöslichkeit nachweisen lassen, wenn auch nur in sehr geringem Grade.

In höherem Grade ist dies wieder der Fall in gemischten Lösungen von Brom- und Jodkalium, welche unter Umständen weniger Silber lösen als jede allein.

### 5. In reinem Jodkalium.

In concentrirter Jodkaliumlösung ist Jodsilber bekanntlich ausserordentlich löslich, so dass aus heiss concentrirter Lösung Jodkaliumjodsilber auskrystallisirt.

Bei 17° ist in concentrirter Lösung von

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 100*g* | Jodkalium | (+ 69 Wasser) | löslich | 89·8*g* Jodsilber, |
| in 100*g* | » | (+ 92 » ) | » | 54·0*g* » |
| in 100*g* | » | (+366 » ) | » | 7·25*g* » |

Die concentrirte Lösung hat das specifische Gewicht 2·80 und färbt die Haut weiss.

100 $cm^3$ dieser Lösung bestehen aus 88·1 *g* Jodkalium, 61 *g* Wasser und 79·1 *g* oder 34·7% Jodsilber.

Eine Löslichkeitscurve von Jodsilber in Jodkaliumlösung verschiedener Concentration und auf 100 *g* Jodkalium bezogen, gestaltet sich folgendermassen.

Löslichkeit von Jodsilber in Jodalkaliumlösung (100 *g* JKa).

Fig. 4.

Es fällt also auch die Löslichkeit von Jodsilber in Jodkaliumlösung mit zunehmender Verdünnung der letzteren sehr rasch. Da jedoch die absolute Löslichkeit sehr hoch ist, so gehört eine sehr bedeutende Verdünnung dazu, um alles Jodsilber auszufällen. Es ist daher auch nicht zu verwundern, wenn kleine Mengen überschüssigen Jodkaliums in viel Chlornatriumlösung sich auf die Silberlöslichkeit bemerkbar machen, wie bei den sub 4 angeführten Beispielen.

Der Einfluss der Temperatur macht sich auf die Löslichkeit von Jodsilber im Allgemeinen in ähnlicher Weise geltend als bei Brom- und Chlorsilber und dürfte in heiss gesättigter Jodkaliumlösung eine ganz bedeutende sein.

---

Die Beziehungen der Löslichkkit von Silber in concentrirten Alkalihaloidlösungen lassen sich in folgender Weise übersichtlich zusammenstellen:

| | In Lösung gebracht als | | |
|---|---|---|---|
| | Chlorsilber | Bromsilber | Jodsilber |
| 100 *g* Chlornatrium lösen .. | 485 *mg* Cl Ag (365 *mg* Ag) | 480 *mg* Br Ag (275·7 *mg* Ag) | 0·95 *mg* JAg |
| 100 *g* Bromkalium lösen ... | | 3010 *mg* Br Ag (1729 *mg* Ag) | 525 *mg* JAg |
| 100 *g* Jodkalium lösen .... | | | 89800 *mg* JAg (41270 *mg* Ag) |
| 95 *g* Chlornatrium + 10 *g* Bromkalium lösen..... | | 75 *mg* Br Ag | 1 2 *mg* Ag |

Es ist hervorzuheben:

1. Löslichkeit von Silber (als Cl Ag etc.) in Chlornatrium-, Brom- und Jodkaliumlösung verhält sich wie 1:5:100.

2. Löslichkeit von Jodsilber in Chlornatriumlösung, Brom- und Jodkaliumlösung verhält sich wie 1:550:90000.

3. Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Chlornatriumlösung verhält sich wie 365:276:1.

Die Differenzen zwischen Chlor und Jod sind daher ausserordentlich hoch, während Brom mehr die Mitte hält.

Auffallend ist ferner, dass Bromsilber in einer Lösung von 95 *g* Chlornatrium und 10 *g* Bromkalium bedeutend unlöslicher ist als in jedem dieser Salze allein, und in ähnlicher Weise Jodsilber, welches durch Bromkaliumlösung ziemlich gelöst wird, in einem solchen Gemisch ebenso spurenweise löslich ist als in Chlornatriumlösung allein. Auf letztere Thatsache stützt sich wesentlich die in Folgendem vorgeschlagene Trennungsmethode.

## III. Gewichtsanalytische Bestimmung von Jod als Jodsilber.

Wenn man bedenkt, dass häufig nur sehr kleine Mengen von Jod bei Gegenwart von mehr oder weniger Brom und sehr viel Chlor, wie in Soolen, Mutterlaugen u. s. w. zu bestimmen sind, so liegt der Gedanke nahe, die früher besprochene Un-

löslichkeit von Jodsilber in ziemlich concentrirten Chlornatriumlösungen zur quantitativen Abscheidung zu benützen, da die Soolen, Mutterlaugen an sich schon die Bedingungen zur Trennung bieten, indem sie vermöge ihres hohen Gehaltes an Chlornatrium, Brom- und Chlorsilber bis zu einem gewissen Grade gelöst halten, während Jodsilber auch in sehr kleinen Mengen darin je nach dem Concentrationsgrad der Lösung schwer- oder unlöslich ist.

Wegen des hohen Atomgewichtes des Jod ist es für die darauffolgende Brombestimmung von grosser Wichtigkeit, dass selbst die kleinsten Mengen Jod vorher abgeschieden werden.

Da von den bekannten Methoden zur Jodbestimmung die Fällung mittelst Palladiumchlorür am meisten empfohlen wird, so wurden zum Vergleich Fällungen theils als Jodsilber, theils als Palladiumjodür aus einer grossen Menge Chlornatriumlösung ausgeführt.

Hierzu wurde eine 18%ige Lösung von reinem Chlornatrium dargestellt und pro Liter noch 0·2 *g* Bromkalium in Lösung gebracht, damit die Lösung überhaupt etwas bromhaltig war.

Zur Fällung als Jodsilber wurde von dieser Lösung 1 *l* genommen, eine kleine bekannte Menge Jodkalium zugegeben und mit so viel Silbernitratlösung versetzt, als dem Jodkaliumzusatz entsprach, und ausserdem noch ein Überschuss von 100—150 *mg* Silbernitrat, da 190 *mg* davon in diesem Falle den Überschuss ausmachen, welcher nicht überschritten werden darf.

Sodann wurde die Lösung in einem geräumigen bedeckten Becherglas zum Sieden erhitzt, bis das ausgeschiedene Jodsilber pulverig geworden war, und auf einer kalten Unterlage 12 Stunden erkalten lassen. Auf diese Weise gelangen auch geringe Mengen von Jodsilber, welche bei Siedehitze gelöst wurden, schliesslich als zarter, gelber Niederschlag auf dem Boden des Becherglases zur Ausscheidung, so dass die blanke Lösung bis auf einen kleinen Rest von dem Niederschlag durch einen Heber getrennt werden kann.

Das Jodsilber wurde sodann filtrirt, erst einmal mit silberfreier Chlornatriumlösung, um zu verhüten, dass durch die

Verdünnung mit Wasser etwas von dem gelösten Silber ausgeschieden würde, sodann mit Wasser weiter ausgewaschen. Das Jodsilber wurde dann vom Filter möglichst in einen geräumigen Porzellantiegel abgespritzt, getrocknet und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Das Filter wurde in einem kleineren, aber mit dem ersteren zusammen gewogenen Porzellantiegel verascht, bis die Masse zu einem kleinen Kuchen zusammengesintert war, und beide Tiegel zusammen gewogen, wobei die Gewichtszunahme reines Jodsilber darstellt. Es wurde keine merkliche Reduction des Jodsilbers durch die Filterkohle beobachtet, jedoch bleibt auf 2 *mg* Jodsilber 0·1 *mg* Kohle unverbrannt.

In ähnlicher Weise wurde die Bestimmungsserie mit Palladiumchlorür ausgeführt. Es wurde ebensoviel Lösung genommen, mit den gleichen Mengen Jodkalium versetzt und mit einer Palladiumchlorürlösung (1 : 100) gefällt, und zwar in hinreichender Menge, was an der braunen Färbung der Lösung nach dem Erkalten zu erkennen ist. Beim Erhitzen zeigte sich, dass Palladiumjodür viel löslicher ist als Jodsilber, und nach dem Erkalten trübte sich oft die Lösung überall zugleich und klärte sich durch Absetzen so wenig, dass die ganze Lösung filtrirt werden musste, was als ein ziemlicher Nachtheil dieser Methode anzuführen ist.

Bequemer gestaltet sich jedoch die Behandlung des ausgewaschenen Niederschlages, welcher mitsammt dem Filter verascht werden kann und nur stark geglüht zu werden braucht, um als reines Palladium gewogen werden zu können. Die Resultate waren folgende:

| | JKa in je 1 *l* 18% iger ClNa-Lösung entsprechend Milligrammen Jod | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Genommen | 1·27 | 12·7 | 25·4 | 63·5 | 127 | 234 |
| Mit Silber erhalten | 1·3[1] | 13·4 | 25·4 | 63·4 | 126 | 233·5 |
| Mit Palladium erhalten | 0·0 | 4·2 | 16·2 | 63·6 | 126 | — |

[1] Mittel aus drei Bestimmungen zu 1·0, 1·3 und 1·7 *mg*.

Die Resultate zeigen die Überlegenheit der Silbermethode, mit welcher selbst die kleinsten Mengen, wie 1·3 *mg* Jod in 200 *g* Chlornatrium, also circa 1 : 200.000 Chlornatrium oder 1 Jod zu 1,100.000 Lösung richtig bestimmt wurden, während mit Palladiumchlorür gar kein oder zu wenig Jod erhalten wurde. Erst dann, wenn 63·5 *mg* Jod oder mehr auf 200 *g* Chlornatrium, also 1 Jod zu 3000 oder weniger Chlornatrium zu bestimmen sind, wurden auch mit Palladiumchlorür richtige Werthe erhalten.

Die Unlöslichkeit von Jodsilber in einer 21%igen Chlornatriumlösung übertrifft zum Beispiel diejenige des schwefelsauren Baryts. Denn aus einem Liter etwas schwefelsäurehältigen Brunnenwassers, zu welchem 5·2 *mg* Chlorbarium gesetzt wurden, konnte nach Erwärmen und tagelangem Stehenlassen kein wägbarer Rückstand erhalten werden.

Es wurden auch ähnliche Vergleichsbestimmungen mit ganz concentrirten Chlornatriumlösungen ausgeführt und folgende Werthe erhalten:

| | JKa entsprechend Jod | | |
|---|---|---|---|
| Genommen 300 $cm^3$ concentrirte ClNa-Lösung + | 1·1 *mg* | 11·5 *mg* | 46·0 *mg* |
| Mit Silber erhalten | 0·3 | 11·0 | 46·0 |
| Mit Palladium erhalten | 0·0 | 7·7 | 43·8 |

Auch in diesen Fällen führte die Bestimmung als Jodsilber zu genaueren Resultaten, obwohl sich hier eine geringe Löslichkeit von Jodsilber bemerkbar macht, jedoch auch nur bei Anwesenheit minimaler Mengen der Jodverbindung, während bei grösseren Mengen richtige Werthe erhalten werden, ganz im Einklang mit den Angaben über die Löslichkeit von Jodsilber in concentrirter Chlornatriumlösung. (S. 14.)

Wenn es sich daher um die Bestimmung kleiner Mengen von Jod in Gegenwart von Brom und von sehr viel Chlor handelt, so muss der Bestimmung als Jodsilber gegen diejenige mit Palladiumchlorür der Vorzug gegeben werden.

**Andere Methoden.**

Wohl wurde die quantitative Bestimmung als Jodsilber schon mehrfach, aber in ganz anderer Weise vorgeschlagen.

So fällt Hager[1] Chlor, Brom und Jod gemeinschaftlich mit Silber und bringt das Chlorsilber durch siedendes Ammoniumsesquicarbonat, das Bromsilber durch Ammoniak in Lösung, während Jodsilber ungelöst bleiben soll. Diese Methode lässt sich in grossen Proportionen unbequem ausführen. Auch ist Bromsilber in Ammoniak nicht so leicht löslich, dass sich grössere Mengen bequem fortschaffen liessen. Kleine Mengen Bromsilber lassen sich allerdings von grösseren Mengen Jodsilber ganz gut durch wiederholtes Behandeln und Lösen mit concentrirter Ammoniaklösung abtrennen, worauf zurückgekommen wird.

Weiter empfiehlt Fuchs, die zu prüfende, jodhaltige Lösung durch eine Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak zu fällen. Diese Methode wurde geprüft und insofern als wenig empfehlenswerth gefunden, da einerseits die Lösung nicht gut erhitzt werden kann, weil sich dann durch Ammoniakverlust Chlor- und Bromsilber leicht ausscheiden, anderseits auch durch Ammoniak fällbare Bestandtheile mit ausgeschieden werden.

F. L. Leed schlägt vor, eine Auflösung von einer bestimmten Menge Chlorsilber in Chlornatriumlösung mit der zu prüfenden jodhaltigen Lösung zu titriren, bis alles Silber ausgefällt ist, also kein Niederschlag von Jodsilber mehr entsteht. Dieser Punkt lässt sich indessen umso schwerer erkennen, je mehr Lösung gebraucht wird, ist daher bei sehr geringen Mengen Jod nicht mehr genau bestimmbar.

Dasselbe gilt auch für andere titrimetrische Methoden, z. B. Titriren mit Chlorwasser[2] oder Permanganat,[3] welche ausserdem noch den Nachtheil haben, dass sie das Jod nicht aus der Flüssigkeit entfernen.

---

[1] Hager, Zeitschr. für anal. Chemie, 10, 341.

[2] A. u. F. Dupré, Annal. d. Chem. et Pharm. 94, 365.

[3] Pean d. Saint-Gilles, Compt. r., 46. — Reinige, Zeitschr. f. a. Ch., 9, 39. N. Mc. Culloch, Chem. News, 60, 259.

Die Methoden mit saurem chromsauren Kali auf trockenem Wege, J. Krutwich,[1] und nassem Wege, M. Dechan,[2] lassen sich gleichfalls nur mit kleinen Mengen der zu prüfenden Substanz oder Lösung ausführen. Ähnlich verhält es sich auch mit den Methoden, welche Jod frei machen und mit Schwefelkohlenstoff extrahiren.[3]

Zu den letzteren gehört auch die von Fresenius[4] sehr empfohlene Methode, Jod aus kleineren Flüssigkeitsmengen, durch Zusatz von mit salpetriger Säure gesättigten Schwefelsäurehydrates abzuscheiden, mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren und zu titriren.

Diese Methode wurde noch besonders und absichtlich mit grösseren Flüssigkeitsmengen geprüft und folgende Werthe erhalten:

| | Erhalten |
|---|---|
| 500 $cm^3$ 21%ige Chlornatriumlösung + 2·31 *mg* Jod (als Jodkalium) | = 0·59 *mg* J |
| 500 $cm^3$ 21%ige Chlornatriumlösung + 23·1 *mg* Jod (als Jodkalium) | = 13·9 *mg* J |
| 550 $cm^3$ 21%ige Chlornatriumlösung + 23·1 *mg* Jod (als Jodkalium) | = 12·7 *mg* J |
| 150 $cm^3$ Wasser + 23·1 *mg* Jod (als Jodkalium) | = 19·4 *mg* J |
| 150 $cm^3$ Wasser + 4·6 *mg* Jod (als freies Jod) | = 4·4 *mg* J |

Diese Werthe wurden allerdings durch den directen Wirkungswerth einer verdünnten Natriumhyposulfitlösung berechnet, während Fresenius, welcher betont, nach dieser Methode namentlich bei kleinen Mengen Jod richtige Resultate erhalten zu haben, den indirecten Wirkungswerth einer solchen Lösung in Rechnung zieht, welcher dadurch bestimmt wird, dass aus einer Jodkaliumlösung bekannten Gehaltes das Jod freigemacht und mit jener Lösung titrirt wird. Danach fielen die Resultate um $\frac{23\cdot 1}{19\cdot 4}$ höher aus.

---

[1] J. Krutwich, D. chem. Ges., Bd. 17, 341.

[2] M. Dechan, Journ. Ch., S. 285, 682.

[3] E. H. Cook, Chem. Soc., 19, 2. — P. Lebeau, Compt. r., 110, 520.

[4] R. Fresenius, Quant. ch. Analyse, I, 482.

Während freies Jod aus Wasser so gut wie richtig bestimmt wurde, fiel die Bestimmung von gebundenem Jod aus Wasser zu niedrig aus, aus Chlornatriumlösung noch niedriger. Je mehr Chlor zu Jod vorhanden ist, desto weniger wird Jod gefunden. Es beruht dies wohl darauf, dass bei viel Chlorsalz auch Chlor in Freiheit gesetzt wird und sich Chlorjod bildet, welches nicht in den Schwefelkohlenstoff gelangt.

Noch ungünstiger beeinflusst Brom das Resultat, so dass bei Anwesenheit einer gewissen Menge Brom schliesslich gar kein Jod gefunden wird. In den folgenden Bestimmungen, welche sehr sorgfältig ausgeführt wurden, sind die Resultate in diesem Sinne ausgefallen.

| | Verbrauchte Natriumhyposulfitlösung |
|---|---|
| 300 $cm^3$ Wasser + 0·02 Jodkalium | = 11·25 $cm^3$ |
| 300 $cm^3$ 21 $^0/_0$ ige Chlornatriumlösung + 0·02 Jodkalium | = 9·80 $cm^3$ |
| 250 $cm^3$ concentrirte Chlornatriumlösung + 0·02 Jodkalium | = 5·50 $cm^3$ |
| 300 $cm^3$ (94 $g$ ClNa + 12 $g$ BrKa) + 0·02 Jodkalium | = 0·0 $cm^3$ |

Es ist somit auch diese Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Jod in viel Chlornatriumlösung, besonders bei Gegenwart von Brom, nicht geeignet, wie sie Fresenius bei Anwendung so grosser Flüssigkeitsmengen auch nicht empfiehlt.

---

Nach diesen Betrachtungen lässt sich zusammenfassen, dass wenn es sich nicht allein um die Bestimmung, sondern auch gänzliche Entfernung kleiner Mengen gebundenen Jodes aus grossen Mengen gelöster Chlor-, respective Brom- und Chlorverbindungen handelt, die Fällungen als Jodsilber bei sehr kleinen Mengen und als Palladiumjodür bei etwas grösseren Mengen Jod die besten Resultate geben.

Wenn weniger Jod als 1 zu 3000 Chlornatrium vorhanden sind, so muss die Bestimmung als Jodsilber ausgeführt werden, da nach den angeführten Beispielen die Palladiummethode ungenügende Resultate gibt.

Schwankt die Jodmenge zwischen 1—3 zu 3000 Chlornatrium, so ist, obwohl beide Methoden gleichgute Resultate geben, die Silbermethode desshalb noch vorzuziehen, weil Jodsilber sich nach dem Erhitzen besser absetzt, so dass die grosse Menge Lösung nicht filtrirt zu werden braucht, und namentlich dann noch gut anzuwenden, wenn auch nur relativ kleine Mengen Brom, soll heissen nicht mehr als ungefähr 20 Brom zu 3000 Chlornatrium, vorhanden sind. In diesem Falle ist der erlaubte Überschuss an Silbernitrat, damit kein Bromsilber mit ausfalle, ein noch ganz erheblicher und beträgt für 100 *g* Chlornatrium in concentrirter Lösung, welche 488 *mg* Bromsilber gelöst halten kann, circa 400 *mg* Silbernitrat und in 21%iger Lösung 166 *mg* Silbernitrat.

Letztere Menge reicht allein schon aus, 0·1 *g* Jod zu fällen, also eine Menge, welche sich zu 100 *g* Chlornatrium verhält wie 3 : 3000.

Man braucht mit dem erlaubten Überschuss nicht gar so ängstlich zu sein, denn wenn aus irgend einem Grunde, wie z. B. zu hoher Silberzusatz, zu hoher Bromgehalt oder zu starke Verdünnung etwas Bromsilber mit niedergerissen wird, so lässt sich dies leicht durch Behandlung des etwas ausgewaschenen Jodsilberniederschlages mit Ammon constatiren, indem Bromsilber gelöst wird und so auch entfernt werden kann.

Wenn aber der Bromgehalt bedeutend höher ist und sich namentlich dem wiederholt erwähnten ungünstigen Verhältniss, wie 12 Bromkalium zu 94 Chlornatrium, nähert, bei welchem am frühesten Bromsilber ausgeschieden wird und der erlaubte Silberüberschuss daher sehr gering sein würde, ist die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen.

Dass jedoch auch bei diesem erwähnten Verhältniss mit Silbernitrat richtige Resultate erhalten werden, wenn der erlaubte Zusatz an Silbernitrat nicht überschritten wird, zeigt folgende Bestimmungsserie. Jede Fällung wurde aus 500 $cm^3$ einer Lösung von 116 *g* Chlornatrium und 15 *g* Bromkalium und der angegebenen Menge Jod (als Jodkalium) vorgenommen und ausser der zur Jodfällung nöthigen Quantität noch 40 *mg* Silbernitrat als der erlaubte Überschuss zugegeben. Resultate:

| | Lösung 1. | Lösung 2. | Lösung 3. |
|---|---|---|---|
| Lösung enthaltend | 152·1 *mg* Jod | 15·2 *mg* Jod | 1·5 *mg* Jod |
| Mit Silber erhalten | 153·0 *mg* » | 14·9 *mg* » | 0·2 *mg* » |
| Mit Palladium erhalten | 152·8 *mg* » | | |

Es wurden daher hier als Jodsilber auch richtige Werthe erhalten. Da jedoch der erlaubte Silberüberschuss nur sehr gering ist und es daher mehr oder weniger nöthig ist, den Jodgehalt vorher zu wissen, was bei der Fällung mit Palladiumchlorür wegfällt, so empfiehlt desshalb sich bei höherem Bromgehalt die Jodbestimmung als Palladiumchlorür.

Wenn nun ganz unabhängig von der Brommenge mehr als 3 Jod zu 3000 Chlornatrium vorhanden ist, so würde eine geringere Menge Substanz oder Lösung, als ungefähr 100 *g* Chlornatrium entspricht, zur Bestimmung des Jod zu nehmen sein, daher auch der erlaubte Überschuss entsprechend kleiner werden und desshalb hier gleichfalls die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen sein.

Es ergibt sich folgende Regel. Vorzuziehen ist:

1. Bei 0—3 Jod und 0—20 Brom zu 3000 Chlornatrium die Silbermethode;

2. bei 0—3 Jod und 20 und mehr Brom zu 3000 Chlornatrium die Palladiummethode, obgleich freilich ganz kleine Jodmengen nicht mehr gefällt worden;

3. bei 3 und mehr Jod und beliebig Brom zu 3000 Chlornatrium die Palladiummethode.

Um aber über diese Beziehungen zu einander rasch und bequem eine Vorstellung zu gewinnen, erscheinen folgende Vorproben geeignet.

### Vorproben.

Um das Verhältniss der Moleküle von Jod+Brom zu Chlor zu ermitteln, wurde schon bei Beschreibung der indirecten Methode eine Vorprobe in Vorschlag gebracht, welche

darauf beruht, aus einem bestimmten Volumen der zu untersuchenden Lösung nur ungefähr den zehnten Theil der Haloide mit Silber auszufällen und den zusammengeballten Niederschlag mit der Färbung von frisch gefälltem Bromsilber zu vergleichen.

Ist diese erste Fällung viel schwächer gefärbt als Bromsilber, so ist auch viel weniger als der zehnte Theil an Molekülen der Jod- + Bromverbindung zur Chlorverbindung vorhanden.

Man versucht dann aus einem neuen Theil der zu untersuchenden Lösung eine kleinere Menge mit Silber auszufällen, vielleicht nur den dreissigsten oder fünfzigsten Theil und die Fällung als sich ballenden Niederschlag zu erhalten. Ist derselbe ähnlich gefärbt als Bromsilber, so ist mit ziemlicher Gewissheit mehr Brom + Jod vorhanden als dem Silberzusatz entspricht. Eine ziemlich hellere Färbung deutet auf das Gegentheil. Man kann auch in zweifelhaften Fällen aus der abgegossenen, nicht nothwendig filtrirten Flüssigkeit eine weitere Quantität mit Silber fällen und zum Vergleich heranziehen.

Es erübrigt noch, das Verhältniss von Jod zu Brom + Chlor ungefähr zu bestimmen. Soviel von der Substanz oder Lösung, als $2^1/_2$—3 *g* Chlornatrium, Brom auch als Chlor gerechnet, entspricht, wird auf 10 $cm^3$ gebracht und in einem Reagensglas von 2 *cm* Durchmesser mit 5—6 Tropfen einer Palladiumchlorürlösung 1 : 200 überschichtet und bei mittlerer Tageshelle gegen ein am besten nach Norden gelegenes Fenster gehalten. Sodann wird 1 Secunde lang geschüttelt und, während das Glas ruhig gehalten wird, die Secundenzahl weiter gezählt, bis die rasch dunkelnde Lösung von ausgeschiedenem Palladiumjodür undurchsichtig geworden ist. Dieser Punkt tritt mit ziemlicher Schärfe ein, und umso früher, je mehr Jod zugegen ist. Brom beeinflusst das Resultat nur dann etwas, wenn es in sehr grosser Menge zugegen ist. Es ist nun das Verhältniss von Jod zu Brom + Chlor, beide auf Chlornatrium bezogen, wie

1 Jod zu 1000 Chlornatrium, wenn nach vierter bis fünfter Secunde Schwärzung oder Undurchsichtigkeit eintritt.

1 Jod zu 2000 Chlornatrium, wenn nach zehnter Secunde Schwärzung oder Undurchsichtigkeit eintritt.

1 Jod zu 3000 Chlornatrium, wenn nach fünfzehnter Secunde Schwärzung oder Undurchsichtigkeit eintritt.

1 Jod zu 10.000 Chlornatrium, wenn keine Schwärzung eintritt.

**Ausführung der Methode.**

Wenn die Vorproben ergeben haben, dass nicht mehr als ungefähr 1 Jod und 6—7 Brom zu 1000 Chlornatrium vorhanden sind, so ist die Jodbestimmung als Jodsilber auszuführen. Man nimmt zu diesem Zwecke eine grössere Menge der zu untersuchenden Substanz oder Lösung, so dass sie beispielsweise 100 *g* Chlornatrium enthält, bringt sie in concentrirte oder bei minimalen Mengen Jod etwa in 18—20%ige Lösung, erwärmt und setzt so viel einer am besten Zehntel-Normalsilberlösung zu, als sie dem in der Vorprobe gefundenen Jod und etwa der Hälfte des erlaubten Überschusses entspricht, welcher in diesem Falle 400 *mg* Silbernitrat beträgt. Im Übrigen wird das nach völligem Erkalten abgeschiedene Jodsilber so bestimmt, wie schon beschrieben wurde. Zur Sicherheit prüft man den Niederschlag, nachdem er etwas ausgewaschen wurde, auf Bromsilber, indem man mit concentrirtem Ammon behandelt und letzteres abfiltrirt und mit Salpetersäure neutralisirt, wobei es sich nicht stark trüben darf.

Gegenwart von Sulfaten beeinträchtigen die Methode nicht. Wenn jedoch grössere Mengen leicht löslicher Chloride, wie Calcium- und Magnesiumchlorid zugegen sind, in welchen Chlorsilber im Allgemeinen stärker löslich ist als in Chloralkalien, so ist es besser, die Lösung von Anfang an nicht gar zu concentrirt zu halten.

Die von dem Jodsilber abfiltrirte Lösung wird vorsichtshalber darauf geprüft, ob auch alles Jod ausgefällt ist oder genügend Silber zugesetzt wurde. Wenn sich ein Theil der Lösung durch reichlichen Wasserzusatz trübt, so ist genügend Silber zugesetzt gewesen. Wird nun zu einem anderen Theil noch etwas Silbernitrat gesetzt und klärt sich die Lösung ziemlich beim Umrühren, so wurde nicht zu viel Silber zugesetzt und ist das ausgeschiedene Jodsilber bromfrei. Trübt sich die Lösung aber auffallend, so war sie mit Silber gesättigt und

jedenfalls Bromsilber mit niedergefallen, in welchem Falle das Jodsilber solange mit Ammoniak bei nur mässiger Erwärmung zu behandeln ist, bis sich kein Bromsilber mehr löst.

Zeigte sich aber die Lösung beim Verdünnen mit Wasser als silberfrei oder mindestens silberarm und trübt sie sich mit der für Jodsilber charakteristischen gelben Färbung auf erneuerten Silbernitratzusatz, so war nicht alles Jod gefällt.

Haben aber die Vorproben mehr Brom als 6—7 zu 1000 Chlornatrium oder mehr Jod als 1 und beliebig Brom zu 1000 Chlornatrium ergeben, so wird das Jod bequemer aus einem angemessenen Theil durch Fällung mit Palladiumchlorür bestimmt. Es ist hier desshalb auch anzurathen, die Lösung bis zum Sieden zu erhitzen, weil es zuweilen doch gelingt, dass sich der Niederschlag gut absetzt und dann die Lösung mit dem Heber abgezogen werden kann. Wurde nur ein kleineres Flüssigkeitsquantum zur Bestimmung genommen, so ist dasselbe bequemer ganz zu filtriren und kann vorher die Fällung kalt geschehen. Ein Überschuss des Fällungsmittels ist an der Färbung der Lösung oder des Filtrates bequem zu erkennen. Der gut ausgewaschene Niederschlag kann mit dem schwach feuchten Filter direct zusammen verascht werden. Durch einen starken Brenner oder ein leichtes Gebläse entweicht das Jod und es restirt reines Palladium, von welchem $106 \cdot 2 = 253 \cdot 4$ Jod entsprechen.

Der von dem Jodsilber oder Palladiumjodür abfiltrirten Lösung wird ein gemessener oder gewogener Theil zur Brombestimmung entnommen, dessen Grösse sich nach der in der Vorprobe gefundenen Brommenge richtet.

## IV. Trennung von Brom und Chlor.

Früher wurde in der Regel Brom und Chlor gemeinschaftlich mit Silber gefällt und aus dem Niederschlag Brom indirect bestimmt.

Es wurde auch emphohlen, die Bestimmung titrimetrisch in der Art auszuführen, dass Chlorwasser zugesetzt wurde, bis alles Brom in das farblosere Chlorbrom übergegangen sei,

Reinige.[1] Die Erkennung des Farbenumschlages erfordert aber grosse Übung und ist relativ nicht mehr durchführbar, sobald relativ kleine Brommengen zu bestimmen sind, also viel Lösung genommen werden muss.

Chlorwasser wurde auch von Figuier[2] benützt, in kleinen Mengen zugesetzt und das freie Brom fortgekocht, bis ein erneuerter Chlorwasserzusatz keine Bräunung mehr hervorruft. Jedoch bildet sich dabei durch den Einfluss von Licht und Wärme stets etwas Bromwasserstoff, in anfangs geringer, später aber progressiv steigender Menge, so dass der Bromgehalt umso höher befunden wird, je kleiner die Chlorwasserzusätze sind. Will man durch grössere Zusätze den Fehler verringern, so kann man leicht den Endpunkt der Titration überschreiten.

In letzter Zeit sind mehrere Verfahren directer Trennung von Brom und Chlor bekannt geworden. So benutzt Vortmann[3] hiezu Bleisuperoxyd und Essigsäure und entfernt das freie Brom durch Eindunsten. Berglund[4] führt das auf kaltem Wege durch Kaliumpermanganat und saures schwefelsaures Kali in Freiheit gesetzte Brom mit Hilfe eines Luftstromes in Natronlauge. Weiss[5] wendet dabei eine Temperatur von 50—60° an und ersetzt das saure schwefelsaure Kali durch schwefelsaures Eisenoxyd. Letzteres wieder ersetzt J. White[6] durch Aluminiumsulfat und destillirt das freie Brom im Kohlensäurestrom ab und lässt es wie Berglund durch Natronlauge absorbiren. Allen diesen neueren Methoden liegt das gemeinschaftliche Princip zu Grunde, dass sauerstoffreiche Körper und saure Salze wohl Brom, aber nicht Chlor in Freiheit setzen sollen.

Die drei zuletzt erwähnten Methoden wurden geprüft und folgende Werthe erhalten:

In 50 *cm*$^3$ Lösung von 1 *g* Chlornatrium und 118·8 Bromkalium = 187·5 *mg* Bromsilber.

---

[1] Reinige, Annal. d. Chem. u. Pharm., 115, 140.
[2] Figuier, Annal. d. Chem. u. Pharm., 33, 303.
[3] G. Vortmann, Zeitschr. f. anal. Chem., 93, 80.
[4] Berglund, Zeitschr. f. anal. Chem., 24, 184.
[5] G. Weiss, Repert. anal. Chem., 5, 238.
[6] J. White, Chem. News, 57, 233.

1. Mit Permanganat und schwefelsaurem Eisenoxyd = 192·4 *mg* Silberniederschlag, enthaltend 186·5 *mg* Brom- und 5·4 *mg* Chlorsilber.

2. Mit Permanganat und schwefelsaurem Kali = 190·1 *mg* Silberniederschlag, enthaltend 186 *mg* Brom- und 4·1 *mg* Chlorsilber.

3. Mit Permanganat und Aluminiumsulfat = 185·0 *mg* Silberniederschlag, enthaltend 187·5 *mg* Brom- und 0·0 *mg* Chlorsilber.

Das richtige Resultat würde sein = 187·5 *mg* Silberniederschlag, enthaltend 187·5 *mg* Brom- und 0·0 *mg* Chlorsilber.

Es wurde daher mit schwefelsaurem Eisenoxyd und saurem schwefelsauren Kali das Brom nicht ganz, aber annähernd wieder erhalten, aber zugleich mit einer nicht unerheblichen Menge Chlor. Es ist bei dem Berglund'schen Verfahren ausserdem noch die Beendigung der Operation schwer zu erkennen, denn die von Berglund empfohlene Ammoniakprobe ist insofern nicht ganz scharf, als später, nachdem das Brom durch einen Luftstrom vollständig entfernt worden ist, stets geringe Mengen Chlor mit fortgerissen werden, welche mit Ammoniak auch Nebel bilden.

Mit Aluminiumsulfat wurde noch eine Spur weniger Brom wieder erhalten, jedoch erwies sich dasselbe als ganz chlorfrei und ist desshalb diese, die White'sche Methode die beachtenswertheste. Es wurde in diesem Falle nur um 1·5% zu wenig Brom erhalten. White selbst behauptet noch viel weniger, stets nur fünf Achtel der ganzen Brommenge erhalten zu haben. Er gibt auch ferner an, dass er nur so lange destillirt, als »braune« Dämpfe erscheinen und ist dies höchstwahrscheinlich der Grund, wesshalb er so wenig Brom erhielt.[1]

Es fiel nämlich bei den Destillationen stets auf, dass ein heisses Gemisch von Wasserdampf und Bromdampf nur im Anfang der Destillation braun gefärbt, später aber farblos ist, trotzdem die Dämpfe noch bromhaltig sind, da das condensirte Destillat noch sehr deutlich gefärbt ist. Dies ist wahrscheinlich

[1] White meint sogar, dass nur Brom und nicht etwa vorhandenes Jod frei wird, was sehr unwahrscheinlich klingt und sich auch nicht befestigte.

White entgangen, da er die Dämpfe direct in Natronlauge leitete.

Diese Farblosigkeit eines Gemisches heisser Wasser- und Bromdämpfe glaubt Verfasser so erklären zu können, dass bei höherer Temperatur Zersetzung eintritt, wahrscheinlich unter Bildung von Bromwasserstoff und unterbromiger Säure

$$2\,Br + H_2O = Br\,H + Br\,OH$$

und beim Erkalten wieder der umgekehrte Process stattfindet. Es ist sehr auffallend, wie der Dampf da, wo er condensirt wird, einen intensiv braun gefärbten Kern darstellt, während er zuvor durch eine über 16 *cm* langen Schicht betrachtet gar nicht gefärbt erschien.

Die Erklärung dieser Erscheinung entspricht auch der Thatsache, dass, solange nicht genügend Wasserdampf vorhanden ist, wie im Anfang der Destillation, bei welcher hauptsächlich Bromdampf entweicht, das Gasgemisch sehr gefärbt ist. Sobald aber zur Zersetzung hinreichend Wasserdampf vorhanden ist, tritt Entfärbung ein, obwohl die Hälfte oder mindestens ein Drittel der gesammten Brommenge noch nicht abdestillirt ist und das condensirte Destillat noch stark gefärbt scheint.

Und zwar hält die Färbung des Destillates, obwohl Permanganat und Aluminiumsulfat reichlich im Überschuss vorhanden sind, in der Regel noch an, bis die Flüssigkeit schon sehr eingekocht ist, und wird meist noch etwas Brom zurückgehalten, so dass man um 1—2% zu wenig erhält.

Ist sehr viel Chlor anwesend, so gelingt es leichter, alles Brom abzudestilliren. Dasselbe ist jedoch dann nicht mehr so rein, es geht je nach der Menge der vorhandenen Chlorverbindungen mehr oder weniger Chlor mit über, aber immer relativ weniger, als wenn mit Permanganat und schwefelsaurem Eisenoxyd, saurem schwefelsauren Kali oder verdünnter Schwefelsäure destillirt wird. So wurden zum Vergleich Destillationen von 118·8 *mg* Bromkalium aus je einem Liter einer 20%igen Chlornatriumlösung ausgeführt und neben der überall richtig wieder erhaltenen Brommenge folgende Chlorbeträge erhalten:

| | Chlor |
|---|---|
| 1. mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure | = 927 *mg* |
| 2. » » » saurem schwefelsaurem Kali | = 673 » |
| 3. » » » Aluminiumsulfat | = 460 » |

Obwohl in allen drei Fällen sehr bedeutende Chlorquantitäten mit übergegangen waren, so wurde doch das Brom neben relativ am wenigsten Chlor mittelst Aluminiumsulfat überdestillirt.

Aus grossen Flüssigkeitsmengen wird überhaupt nur dann alles Brom erhalten, wenn auch Chlor mit übergeht, welches gleichsam die letzten Bromreste mit fortspült. Wahrscheinlich halten auch die Verbindungsstücke, wie Kork und Kautschuk, etwas Brom zurück, welches durch das nachfolgende Chlor wieder frei wird.

Obwohl unter den drei zuletzt erwähnten Methoden diejenige mit Aluminiumsulfat die relativ besten Resultate aufweist, so ist dieselbe in der von White beschriebenen Ausführung doch nicht recht geeignet zu einer sehr genauen Brom- und Chlortrennung, da stets ein Rest von Brom in der Lösung zurückgehalten wird.

Wird jedoch das Verfahren in der weiter beschriebenen Weise abgeändert, so gelingt die Trennung recht gut, wenn in der zu prüfenden Lösung nicht weniger als 1 Theil Brom zu 10 Theilen Chlor vorhanden sind.

Die Destillation wird zweckmässig, um Kork und Kautschuk zu vermeiden, in einem ganz aus Glas angefertigten Apparate, Fig. 1, ausgeführt. Dazu sind ineinandergeschliffene Verbindungsstücke zu wenig dauerhaft, werden auch oft während heftigen Pochens der siedenden Lösung sonst locker und undicht.

Jedoch eignen sich mit einem Tubus versehene Retorten von 200—300 $cm^3$ Inhalt sehr gut, wenn sie in der abgebildeten Weise verändert wurden.

In den Tubus wird die Zuflussröhre *a* eingeschliffen, welche durch einen gleichfalls eingeschliffenen langen Glasstab verschlossen werden kann.

Das Ende der Retorte *b* wird zu einer $2^1/_2$—3 *mm* dicken Röhre ausgezogen und diese zu einem Schlangenkühler mit

4 bis 5 Windungen umgebogen, dessen etwa fingerlanges Ende dann weiter ungefähr 1·5 *mm* dick ausgezogen und derart wieder auf- und abgebogen wird, wie die Figur zeigt.

Obwohl die Wandung der Kühlröhre sehr dünn ist, so ist sie doch für den Gebrauch sehr dauerhaft und lässt sich sehr bequem in den höchst einfachen Kühlapparat *c* einsetzen.

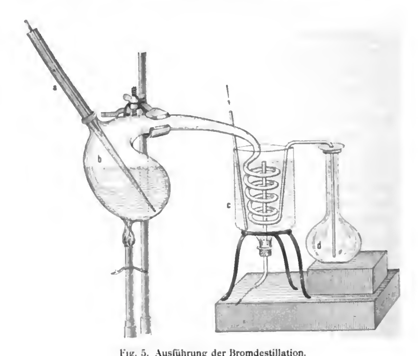



Fig. 5. Ausführung der Bromdestillation.

Ein solcher Destillationsapparat entbehrt aller Verbindungen und ist, vorausgesetzt, dass die Tubusröhre gut eingeschliffen ist, vollständig dicht. Da Kautschuk- und Korkdichtungen gänzlich entfallen, so eignet sich der Apparat für eine ganze Reihe von Destillationen, bei welchen Kork und Kautschuk angegriffen werden, oder sonst lästig sind, wie Destillation von schwefliger Säure, salpetriger und Salpetersäure, Schwefelsäure, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chlor u. s. w. Auch der Kühler ist sehr einfacher Construction.

Sollte die Kühlröhre brechen, was nur durch einen unvorsichtigen Stoss geschehen würde, so kann sie aus dem noch nicht ausgezogenen Ende der Retorte ein- oder mehrere Male erneuert werden.

Da die sonst nöthigen Dichteprüfungen bei diesem Apparat entfallen, so lässt sich mit demselben eine Destillation viel schneller ausführen, als mit einem Kolben. Ein Zurücksteigen des Destillates findet nicht statt, da die Kühlrohre zu Anfang sehr weit sind.

Während White Natronlauge als Absorbtionsflüssigkeit nimmt, dienen hier einige Tropfen verdünnter Ammoniaklösung für denselben Zweck und werden in den circa 150--200 $cm^3$ fassenden Kolben *d* gebracht, so dass das Ende der Kühlröhre in die Absorbtionsflüssigkeit taucht.

Während ferner White die Permanganat- und Aluminiumsulfatlösung zusammen der zu prüfenden Flüssigkeit beimischt und sodann im Kohlensäurestrom destillirt, wird hier zu Anfang nur Aluminiumsulfat beigegeben, darauf zum Sieden erhitzt und so lang destillirt, bis alle Luft ausgetrieben ist und darauf erst durch die Zuflussröhre ein Theil der Permanganatlösung zufliessen lassen.

Sofort färbt sich dann das Destillat braun und gelangt so das Brom nur in wässriger Lösung und nicht mit Luft gemischt in die Absorptionsflüssigkeit.

Mit Luft gemischt würden sich Bromammoniumnebel bilden, welche nur langsam absorbirt werden, was vermieden werden sollte.

Sobald das Destillat sich heller färbt, lässt man wieder etwas Permanganatlösung zufliessen, destillirt weiter bis das Destillat wieder heller wird und so fort, bis auf einen weiteren Zusatz von Permanganatlösung das Destillat nicht mehr sichtlich dunkler wird. Es ist dann genügend Permanganat zugegen, um auch den Rest von Brom frei zu machen, welcher aber, wie schon erwähnt, schwierig ganz abzudestilliren ist.

Lässt man aber jetzt, gleichfalls durch die Zuflussröhre, eine geringe Menge sehr verdünnter Schwefelsäure zufliessen, so erscheint in der Regel das Destillat nochmals dunkler und

destillirt dann das restirende Brom rasch und vollständig ab, so dass das Destillat bald völlig farblos erscheint.

Diese plötzliche Entfärbung des Destillates ist an den Windungen des Schlangenkühlers bei Tageslicht und weissem Hintergrunde sehr gut zu constatiren, und sobald sie auftritt, unterbricht man die Destillation, indem man den Tubus öffnet, worauf sich die Kühlröhre von selbst entleert.

In der Vorlage liegt das leichtere Ammoniak noch auf dem schwereren Bromwasser, und durch allmähliches Mischen und, wenn dabei keine Entfärbung eintritt, vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder anderenfalls von verdünnter Schwefelsäure kann man den Punkt der Neutralisation sehr genau treffen.

Es wird nämlich beim Vermischen von Bromwasser mit Ammoniak wesentlich Bromammonium gebildet, daneben aber eine geringe Menge Ammoniumhypobromit.

Schoenbein,[1] der diesen Gegenstand näher untersuchte, glaubt, dass bei Einwirkung von Bromwasser auf wässriges Ammon primär Bromammonium und unterbromigsaures Ammon gebildet wird und letzteres secundär bald grösstentheils in Stickstoff und Bromammonium zerfällt.

$$3\,NH_4BrO = 2\,N + NH_4Br + 2\,BrH + 3\,H_2O$$

Auch Chlorat und Chlorstickstoff fasst er als secundäre Zersetzungsproducte von unterchlorigsaurem Ammon auf. Die entsprechenden Bromverbindungen bilden sich beim Einwirken von Bromwasser auf verdünntes Ammon nicht, jedoch restirt ein kleiner Rest von unzersetztem Ammoniumhypobromit in der ammoniakalisch gehaltenen Flüssigkeit, welcher beim Ansäuern Brom abscheidet, wodurch die Lösung bräunlich gefärbt wird. Auf Ammoniakzusatz tritt dann wieder Rückbildung und Entfärbung ein, so dass sich die Lösung auch ohne Anwendung von Lackmuspapier sehr genau neutralisiren lässt.

Die Lösung enthält dann immer noch einen kleinen Rest von unterbromiger Säure, welcher, wie auch Schoenbein ganz richtig angibt, durch längeres Stehen oder Erwärmen auf 60° schliesslich auch noch zerfällt und die Lösung die Eigenschaft, »Indigo zu entfärben und Jodstärke zu bläuen«, ganz verliert.

[1] Schoenbein, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 84, S. 385.

Aber auch dann, wenn man die neutrale Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Silbernitrat versetzt und entweder titrirt oder als Bromsilber wiegt, erhält man den vollen Bromgehalt. Da aber unterbromigsaures Silber löslich ist, so scheint eben der Rest an unterbromiger Säure in Gegenwart von Silber unter Bromsilberbildung bald vollständig zu zerfallen, oder aber der Rest stellt einen so geringen Betrag dar, dass der Ausfall bei der Bromsilberbestimmung zu gering ist, um das Resultat auffällig zu beeinflussen.

Es wurde einmal der Rest an unterbromiger Säure, welcher beim Vermischen von Bromwasser und verdünntem Ammon bis zum Neutralisationspunkt verbleibt, bestimmt und gefunden, dass nur 0·1% der ganzen Brommenge als unterbromige Säure noch vorhanden war. Dies wird natürlich das Resultat einer Bestimmung von circa 100 *mg* Brom nicht beeinflussen.

Es wurde daher wässriges Ammon als Absorptionsflüssigkeit vorgezogen, denn erstens braucht das unterbromigsaure Salz nicht erst in Bromsalz umgewandelt zu werden, ferner geben sich selbst Spuren von unabsorbirtem Brom als Bromammoniumnebel kund, und schliesslich brauchen auch keine fixen Alkalien ausgewaschen zu werden, wenn man das Brom als Bromsilber wiegen will.

Um einen Verlust an unabsorbirtem Brom oder Bromammonium vorzubeugen, wurde die Destillation so eingerichtet, dass das Brom nur in wässriger Lösung, welcher allerdings, was aber ohne Nachtheil ist, zuweilen im Anfang der Destillation auch Tröpfchen von reinem Brom beigemischt sein können, in die Absorptionsflüssigkeit gelangt. Da jedoch kleine Luftbläschen nicht ganz zu vermeiden sind, so ist der Absorptionskolben etwas langhalsig und nicht zu klein zu wählen, auch das Innere der Glaswandung etwas feucht zu halten, wodurch die etwa auftretenden Bromammoniumnebel etwas langsam, aber vollständig absorbirt werden.

Nach beendeter Destillation kann die Neutralisation in dem Kolben direct vorgenommen werden, ebenso die Bestimmung durch Titriren mit Silberlösung.

Es ist hiebei zu bemerken, dass gegen Ende der Operation gut zu schütteln ist, da sich beim blossen Schwenken des

Kolbens oder Becherglases leicht eine Kugel von zusammengeballtem Brom- (resp. Chlor-)silber bilden kann, welche noch unzersetzte Brom- (oder Chlor-)verbindung einschliesst.

Ist viel Brom zugegen, so kann man zu einer etwa vorhandenen Marke auffällen und einen abgemessenen Theil zur Bestimmung nehmen. Wenn man das gefällte Bromsilber wiegt, so fällt die Bestimmung etwas genauer aus.

Das so erhaltene Brom ist ganz rein, chlorfrei, so lange in der zu prüfenden Lösung nicht weniger Brom als 1 : 10 Chlor vorhanden war, und der Grund, aus welchem schliesslich mit etwas verdünnter Schwefelsäure kein Chlor mit übergeht, ist wohl darin zu suchen, dass aus einer sehr verdünnten Lösung einer bromhaltigen Chlorverbindung mit Permanganat und sehr verdünnter Schwefelsäure das Brom relativ viel leichter als Chlor frei gemacht wird, so dass, nachdem die Bromreste überdestillirt sind, ein sehr verdünntes Chlorwasser folgt und die so unvermeidlich mit in die Vorlage gelangte Menge Chlor analytisch nicht nachweisbar ist.

Sobald aber die zu prüfende Lösung mehr Chlor enthält, als in der erwähnten Proportion, so wird auch je nachdem mehr oder weniger Chlor mit übergerissen. Es empfiehlt sich dann auch, etwas länger zu destilliren, so dass auch das farblose Destillat theilweise in die Vorlage gelangt, und zwar um so länger, je mehr Chlor zu Brom vorhanden war.

In der so erhaltenen Lösung von Bromammonium neben etwas Chlorammonium wird das Brom am einfachsten und schnellsten durch eine erneute Trennung in der angegebenen Weise und durch Titriren bestimmt. Ein geringer Verlust von 0·2 bis 0·3% erscheint dabei unvermeidlich, hingegen ist das so erhaltene Brom ganz rein.

Etwas genauer fällt in einer solchen Lösung eine indirecte Bestimmung aus, welche darin besteht, dass man aus der stark verdünnten Lösung das Brom neben einem Theil des Chlors mit einer bekannten Menge Silbernitrat ausfällt und den Niederschlag möglichst genau wiegt. Auch dann, wenn aus grossen Flüssigkeitsmengen wenige Milligramme Brom neben der hundertfachen Menge Chlor abdestillirt wurden, erhält man so noch richtige Werthe, wenn der vierte Theil des Chlors mitgefällt wird.

Das Filtriren, Auswaschen, Wiegen etc. aber bleibt immerhin umständlicher, als eine nochmalige Trennungsdestillation und Titriren.

## V. Schluss.

In der vorliegenden Abhandlung wurde zuerst eine vereinfachte indirecte Methode beschrieben, welche eine quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, wenn keines derselben in zu geringer Menge zugegen ist, mit nur zwei Wägungen ermöglicht.

Ferner behandelt die Arbeit die Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Lösungen von Alkalihaloiden, insbesondere von Chlornatrium. Es wurde gezeigt, dass bei den Siedepunkten solcher Lösungen im Allgemeinen 4—5mal so viel Chlor-, Brom- und Jodsilber löslich sind, als bei gewöhnlicher Temperatur und ferner von wesentlichem Einfluss auf die Löslichkeit dieser Silberverbindungen noch die Concentration der Alkalihaloidlösungen ist, da letztere in einer Verdünnung von 1 : 10 (Chlornatrium) bis 1 : 100 (Jodkalium) kaum nachweisbare Mengen der entsprechenden Silberverbindungen noch zu lösen vermögen. Im Allgemeinen zeigten sich die Differenzen zwischen Chlor und Jod sowohl in Bezug auf die Löslichkeit von Chlor- und Jodsilber, wie auch in Bezug auf das Löslichkeitsvermögen von Chlor- und Jodalkalien auf Silbernitrat, Chlorsilber etc. sehr gross, während Brom die Mitte hält. So lösen z. B. 100*g* Chlornatrium (auch Chlorkalium) in etwa 20%iger Lösung kaum nachweisbare Mengen Jodsilber, dagegen 100*g* Jodkalium in concentrirter Lösung gegen 90*g* Jodsilber und in bei Siedepunkt gesättigter Lösung muthmasslich die 4 — 5 fache Menge oder noch mehr.

Es wurde auch darauf hingewiesen, dass Mischungen von Chlor- und Bromalkalilösungen in besonderen Verhältnissen weniger Silbernitrat lösen, als jedes dieser Salze allein, was in geringerem Grade für Brom- und Jodalkalien auch gilt.

Ferner wurde Chlorsilber mit Chlornatrium in dem Verhältniss von 1 : 20 zusammen krystallisirt erhalten, was mit Chlorkalium und Chlorammonium nicht gelang.

Es wurde dann empfohlen, dass, wenn nicht mehr Jod als ungefähr 1 : 6—7 Brom : 1000 Chlornatrium vorhanden sind, die quantitative Bestimmung des Jod als Jodsilber auszuführen, bei mehr Brom oder aber mehr Jod und beliebig viel Brom die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen ist.

Zur Trennung von Brom und Chlor wurde eine Destillation mit Permanganat und dem von White für diesen Zweck zuerst empfohlenen Aluminiumsulfat als die beste Methode befunden, wenn man einen ganz aus Glas gefertigten Apparat anwendet, das freie Brom nur mit Wasserdämpfen destillirt, dabei einen hartnäckig zurückbleibenden Bromrest durch Zusatz sehr verdünnter Schwefelsäure noch frei macht und alles Brom in verdünntem Ammon absorbirt.

---

## II. SITZUNG VOM 14. JÄNNER 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Prof. J. Loschmidt den Vorsitz.

Die Ungarische Naturwissenschaftliche Gesellschaft in Budapest ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an ihrer fünfzigjährigen Gründungsfeier am 17. Jänner d. J. ein.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Mittheilung von stud. med. Ludwig Mach in Prag: »Über ein Interferenzrefractometer«.

Herr Prof. Dr. Franz Mareš an der k. k. böhmischen Universität in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Zur Theorie der Harnsäurebildung im Säugethierorganismus«.

Das c. M. Herr Prof. C. Grobben in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Zur Kenntniss des Stammbaumes und des Systems der Crustaceen«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Mémoires de la Société Ouralienne de Médecine à Ekatérinebourg. Iᵉ année. Perm, 1891; 8°.

Toula, F., Der Stand der geologischen Kenntniss der Balkanländer. Ein Vortrag, gehalten auf dem IX. Deutschen Geographentage in Wien im Jahre 1891. (Mit 1 Tafel.) Berlin, 1891; 8°.

---

## III. SITZUNG VOM 21. JÄNNER 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene »Verzeichniss der von der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften herausgegebenen und derzeit vorräthigen Schriften« vor.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt ein Exemplar der in Ausführung des §. 60 des Unfallversicherungsgesetzes an den Reichsrath gerichteten Mittheilung, betreffend die Gebarung und die Ergebnisse der Unfallstatistik der Arbeiter-Unfallversicherungsanstalten im Jahre 1890.

Der Secretär bringt ein von der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Krakau aus Anlass des Ablebens des w. M. Herrn Dr. Ernst Ritter v. Brücke eingelangtes Beileid-Telegramm, ferner ein aus dem gleichen Anlasse eingesendetes Beileidschreiben des Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti in Venedig zur Kenntniss.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von G. Jaumann, betitelt: »Absolutes Elektrometer mit Kuppelsuspension«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz, betitelt: »Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen«, von Dr. G. Neumann.

Der Secretär legt eine Abhandlung des Privatdocenten Herrn Emil Waelsch an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag: »Über die Isophoten einer Fläche bei centraler Beleuchtung« vor.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung des Herrn Regierungsrathes Prof. G. v. Niessl in Brünn, betitelt: »Bahnbestimmung des grossen Meteores vom 2. April 1891«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Bagnasco, G. G., Americae Retectio, Atlas. Monography. Palermo, 1892; 8°.

# Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen

von

**G. Neumann.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

## I. Verhalten des Kupfers gegen Wasserstoff, Kohlensäure und Alkoholdämpfe.

Bekanntlich wird bei der organischen Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen in das vordere Ende der Verbrennungsröhre eine Kupferspirale oder Schicht Kupferspäne gelegt, um eventuell entstandenes Stickstoffoxyd vollständig zu zersetzen. Dieses vorgelegte Kupfer kann je nach seiner Zubereitung mehr oder weniger grosse Fehler bei der Analyse verursachen.

Wie schon seit längerer Zeit bekannt und auch neuerdings[1] wieder nachgewiesen worden ist, hat Kupfer die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbiren, sobald es in diesem Gase erhitzt wird. Um nun die Fehler, welche durch im Wasserstoff reducirtes Kupfer bei der Analyse verursacht werden können, auszuschliessen, ist vorgeschlagen worden, das schädliche Gas durch Kohlensäure zu verdrängen.

Thudichum und Hake[2] meinen, dass Kohlensäure, über mit Wasserstoff reducirtes, rothglühendes Kupfer geleitet, aus diesem allen Wasserstoff vollständig verdränge.

---

[1] G. Neumann und F. Streintz, Monatshefte f. Chemie. 1891.

[2] Thudichum und Hake, Jahresbericht f. Chemie 29, 1876 S. 966.

Vortmann[1] scheint ähnlicher Ansicht zu sein. Ich habe nun gefunden, dass Kohlensäure nicht allen Wasserstoff verdrängt, ausserdem aber noch den Nachtheil hat, dass sie selbst ganz oder zersetzt vom Kupfer aufgenommen wird.

Eine 29 *g* schwere Spirale von Kupferdrahtnetz wurde in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom ausgeglüht. Die Reinigung dieses und der ferner angewendeten Gase und auch die sonstige Anordnung war dieselbe wie bei den Versuchen über das Verhalten des Bleis und anderer Metalle.[2] Die Reduction dauerte verschieden lange Zeit. Alsdann wurde der überschüssige Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt. Dies geschah durch Gas, welches aus ausgekochtem Marmor und möglichst luftfreier Salzsäure bereitet war. Die Kohlensäure wurde gereinigt mit Wasser, Silbernitrat-Bimsstein, Schwefelsäure-Bimsstein und durchströmte dann dasselbe U-Rohr mit Perlen und Phosphorpentoxyd, durch welches der Wasserstoff gegangen war. Dieser Reinigungsapparat war vor dem Versuch vollständig mit Kohlensäure gefüllt. Ein Hahn vor dem letztgenannten U-Rohr sperrte das System von dem übrigen Apparat ab. Das Einleiten der Kohlensäure geschah in verschiedener Weise. Das Kupfer wurde entweder längere Zeit in der Kohlensäure erwärmt und dann darin erkaltet, oder es wurde ohne weiteres Erhitzen in der Kohlensäure abgekühlt.

In die kalte Röhre trat alsdann zur Verdrängung der überschüssigen Kohlensäure Stickstoff. Auch die Dauer des Einleitens dieses Gases wurde variirt.

Hierauf wurde das Rohr mit der Kupferspirale an eine Verbrennungsröhre mit ausgeglühtem und noch erhitztem Kupferoxyd gefügt und die Gase durch gewogene Chlorcalciumröhren und einen Geissler'schen Kaliapparat geleitet. Nur wenn diese nicht an Gewicht zunahmen, wurde reiner Sauerstoff durch die Röhren geschickt, die Spirale wieder erhitzt und die Verbrennungsproducte wie bei der Elementaranalyse in Chlorcalciumröhren und einem Kaliapparat aufgefangen.

---

[1] Vortmann, Anleitung z. chem. Analyse org. Stoffe. 1889, S. 49.
[2] L. c.



Bei vier Versuchen wurden stets Wasser- und Kohlensäurebildung nachgewiesen.

1. 29 *g* Kupfer lieferten bei $1\frac{1}{2}$stündigem Glühen im Wasserstoffstrom, $\frac{3}{4}$stündigem Erhitzen und Erkaltenlassen in Kohlensäure, $\frac{3}{4}$stündiger Einwirkung von Stickstoff und Verbrennen 0·0079 *g* Wasser oder 0·00088 *g* Wasserstoff und 0·0196 *g* Kohlensäure oder 0·00535 *g* Kohlenstoff. Dieses berechnet sich bei einer Analyse mit 0·2 Substanz auf 0·44% Wasserstoff und 2·7% Kohlenstoff oder bei einer gewöhnlichen Kupferspirale von 15 *g* auf 0·22% Wasserstoff und 1·4% Kohlenstoff.

2. 29 *g* Kupfer wurden 3 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht und eben so lange in Kohlensäure erhitzt, dann nach dem Erkalten 20 Minuten lang Stickstoff ausgesetzt und im Sauerstoffstrom erhitzt. Es wurden 0·0040 *g* Wasser mit 0·00045 *g* Wasserstoff und 0·0055 *g* Kohlensäure mit 0·0015 *g* Kohlenstoff gefunden. Diese berechnen sich bei 0·2 *g* Substanz auf 0·22% Wasserstoff und 0·75% Kohlenstoff und bei einer 15 *g* schweren Spirale auf 0·11% Wasserstoff und 0·37 Kohlenstoff.

3. 29 *g* Kupfer wurden 35 Minuten in Wasserstoff erhitzt und ferner 75 Minuten lang heisser Kohlensäure ausgesetzt. Bis zum Erkalten verstrichen 15 Minuten. Alsdann wurde die Kohlensäure durch 25 Minuten andauerndes Überleiten von Stickstoff über das Metall vertrieben. Die Chlorcalciumröhren hatten 0·0066 *g* Wasser mit 0·00073 *g* Wasserstoff, der Kaliapparat 0·0073 *g* Kohlensäure mit 0·00199 *g* Kohlenstoff aufgenommen. Für 0·2 *g* Substanz berechnet sich dieses auf 0·37% Wasserstoff und 1·00% Kohlenstoff und bei 15 *g* Kupfer auf 0·18% Wasserstoff und 0·5% Kohlenstoff.

4. 29 *g* Kupfer wurden schliesslich 30 Minuten lang im Wasserstoff erwärmt, sofort in Kohlensäure abgekühlt und nach 30 Minuten ebensolange Stickstoff darüber geleitet. Das während der Verbrennung aufgefangene Wasser betrug 0·00114 *g* mit 0·000127 Wasserstoff und die Kohlensäure 0·0089 *g* mit 0·00243 *g* Kohlenstoff, also für 0·2 *g* Substanz 0·63% Wasserstoff und 1·21% Kohlenstoff und für 15 *g* Kupfer 0·31% Wasserstoff und 0·60% Kohlenstoff.

Es ist aus diesen Versuchen ersichtlich, dass mit der Dauer der Einwirkung von Kohlensäure der Wasserstoffgehalt im Kupfer abnimmt. Eine Gesetzmässigkeit in der Aufnahme von Kohlenstoff ist nicht zu erkennen.

Diese Fehler für Wasserstoff und Kohlenstoff werden bei der Analyse bei weitem geringer, da das Kupfer nur schwach erhitzt wird.

In vielen Laboratorien ist es Brauch, die Kupferspiralen mit Alkohol zu reduciren und dann zu trocknen. Es wird theils Methylalkohol, theils Äthylalkohol benutzt. Auch variiren die Temperaturen beim Trocknen zwischen 100° und 220°. Ich habe auch derartig und ferner durch Leuchtgas reducirtes Kupfer untersucht.

Das Reduciren geschah durch Einführen der im Gebläse ausgeglühten, noch heissen Spiralen in eine Proberöhre mit dem betreffenden Alkohol. Die angewendeten Alkohole waren gereinigt und frisch destillirt. Die Resultate dieser Versuche sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

| Gewicht des Kupfers in Gramm | Wasser in Gramm | Wasserstoff in Gramm | Auf 0·2 *g* Substanz bezogen | | Kohlensäure in Gramm | Kohlenstoff in Gramm | Auf 0·2 *g* Substanz bezogen | | Reductionsmittel | Trockentemperatur | Dauer des Trocknens | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | und auf 15 *g* Kupfer | | | | und auf 15 *g* Kupfer | | | Stunden | |
| 19·91 | 0·0020 | 0·00022 | 0·11% | 0·08% | 0·0045 | 0·00123 | 0·61% | 0·45% | $CH_3OH$ | 112° | 1½ | |
| 19·91 | 0·0024 | 0·00027 | 0·13 | 0·10 | 0·0036 | 0·00098 | 0·49 | 0·38 | $CH_3OH$ | 112° | 1¼ | |
| 19·91 | 0·0010 | 0·00011 | 0·06 | 0·04 | 0·0057 | 0·00155 | 0·77 | 0·58 | $C_2H_5OH$ | 222° | 2 | |
| 19·91 | 0·0090 | 0·0010 | 0·50 | 0·38 | 0·0002 | 0·00005 | 0·03 | 0·02 | $C_2H_5OH$ | 220° | 2 | Nach dem Trocknen wurde die Spirale durch eine Bunsenbrennerflamme gezogen. |
| 19·91 | 0·0067 | 0·00075 | 0·37 | 0·28 | 0·0090 | 0·0025 | 0·13 | 0·10 | $C_2H_5OH$ | 210° | 3 | Vordere Hälfte der Spirale im Gebläse erhitzt. |
| 19·91 | Bestimmung misslungen | | | | 0·0098 | 0·0027 | 0·13 | 0·10 | $C_2H_5OH$ | 200–210° | 3 | |
| 19·91 | 0·0110 | 0·00122 | 0·61% | 0·46% | 0·0117 | 0·0032 | 0·16 | 0·12 | Leuchtgas[1] | | | |
| 19·91 | 0·0017 | 0·0002 | 0·10 | 0·05 | 0·0034 | 0·00091 | 0·45 | 0·23 | $C_2H_5OH$ | 210° | 1½ | Wie org. Substanz im Kopfer'schen Ofen verbrannt. |

[1] Das Leuchtgas wurde mit alkalischer Bleilösung und concentrirter Schwefelsäure gewaschen. Die Kupferspirale erkaltete im Leuchtgas und dieses Gas wurde durch Stickstoff verdrängt.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Spiralen niemals frei von Wasserstoff und Kohlenstoff waren. Wenngleich einerseits diese Zahlen beweisen, dass die beim Reduciren nach obigen Methoden aufgenommenen Quantitäten Wasserstoff und Kohlenstoff meist nur in die erlaubten Fehlergrenzen bei Analysen fallen, so ist es anderseits wünschenswerth, auch derartige Fehler zu vermeiden. Da die Brauchbarkeit des nach Hempel[1] dargestellten Kupfers angezweifelt wird und das Silber, welches Stein[2] zur Analyse stickstoffhaltiger Substanzen vorschlägt, nicht immer, wie Calberla[3] meint, Stickstoffoxyd vollständig zerlegt, sind erneute Untersuchungen über diesen Gegenstand nothwendig.

### II. Verhalten der Edelmetalle gegen Sauerstoff.

Das Verhalten des Sauerstoffs zu den Edelmetallen wurde in ähnlicher Weise beobachtet, wie es bei den obenbeschriebenen Versuchen zur Verdrängung des Wasserstoffs durch Kohlensäure geschah. Auch wurde dazu der nämliche Apparat benutzt.

Die Elemente, welche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wurden, waren dieselben, welche mir schon früher für die Untersuchung des Occlusionsvermögens für Wasserstoft gedient hatten (l. c.).

Die Metalle wurden in reinem Sauerstoff mehrere Stunden lang geglüht und dann vor das glühende Occlusionsrohr zwei Chlorcalciumröhren und ein Kaliapparat als Blasenzähler gelegt. Sobald diese Röhren nach je $^1/_2$stündigem Gasdurchleiten und Verdrängen des Sauerstoffs mit trockener Luft nicht mehr an Gewicht zunahmen, wurde das Metall in dem Gase abgekühlt und letzteres durch reinen Stickstoff verdrängt. Der Stickstoft wurde gleichfalls eine halbe Stunde lang durch die Metall enthaltende Röhre geführt. Als dann dieser Stickstoff durch gereinigten Wasserstoff verdrängt und das Metall erhitzt wurde, beschlug sich das Occlusionsrohr an seinen kalten Stellen mit Wasserdampf. Der Wasserdampf wurde von dem warmen

[1] Hempel, Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1878 (17), S. 414.
[2] Stein, Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1869 (8), S. 83.
[3] Calberla, Journal f. prakt. Chemie, 1868 (104), p. 232.

Wasserstoff in die Chlorcalciumröhren geführt, nach einer Stunde der Wasserstoff wieder durch Stickstoff verdrängt, indem auch gleichzeitig das Metall sich abkühlte, und dann die vom Apparat losgelösten U-Röhren mit Luft gefüllt. Nachdem die Chlorcalciumröhren gewogen worden waren, wurde nochmals das Occlusionsrohr mit Wasserstoff gefüllt erhitzt, Stickstoff eingeleitet, abgekühlt und die Chlorcalciumröhren wieder gewogen. Dies geschah so oft, wie noch eine Gewichtszunahme zu constatiren war, also so lange, bis aller am Metall haftende Sauerstoff verbrannt war.

Einige Vorversuche, bei denen mit der leeren Occlusionsröhre genau so, wie eben beschrieben worden ist, gearbeitet wurde, zeigten, dass sich kein Wasser bildete.

### Silber.

Gefrittetes Silber lieferte unter obigen Verhältnissen 0·0144 *g* Wasser mit 0·0128 *g* oder 8·93 $cm^3$ Sauerstoff. Dieses berechnet sich für 23·12 *g* Silber vom specifischen Gewichte 10·53, also 2·19 $cm^3$ auf das 4·09fache Volumen.

Bei einem ebenso ausgeführten zweiten Versuche wurden von demselben Quantum Silber also 2·19 $cm^3$ 0·0192 *g* Wasser erzeugt. Daraus berechnen sich 0·01706 *g* oder 11·90 $cm^3$ Sauerstoff oder das 5·43fache Volumen des angewandten Metalls.

Die Fähigkeit des Silbers, im geschmolzenen Zustande viel Sauerstoff aufzunehmen, ist allgemein bekannt. Graham[1] fand beim Erhitzen des gefritteten Metalls auf 200° das 6·15- bis 7·4fache Volumen absorbirt, beim Blattsilber nur das 1·37fache Volumen. Silberdraht nimmt beim Glühen im Sauerstoff das 0·745fache, in der Luft nur das 0·545fache Volumen auf. Diese Resultate Graham's stimmen viel besser zu meinen Beobachtungen, als die, welche er beim Wasserstoff fand.

### Gold.

Wurde Gold ebenso wie das Silber behandelt, so ergab die Untersuchung für 9·76 *g* Metall vom specifischen Gewicht

[1] Graham, Jahresbericht f. Chemie, 19, 1866, S. 606 ff.

19·32 oder für 0·505 $cm^3$ 1. 0·0267 $g$ Wasser mit 0·02373 $g$ oder 16·56 $cm^3$ Sauerstoff, also das 32·78fache Volumen: 2. 0·0395 $g$ Wasser, welchem 0·0351 $g$ oder 24·49 $cm^3$ Sauerstoff entsprechen, mit das 48·49fache Volumen.

Graham spricht dem Gold die Fähigkeit, Sauerstoff zu occludiren, ab, indem er sagt: »Merkwürdig ist die Indifferenz des Goldes zum Sauerstoff, welche im Gegensatz steht zu dem Vermögen des Silbers, dieses Gas einzuschliessen.«

Ein Grund für die Verschiedenheit unserer Beobachtungen könnte vielleicht darin liegen, dass wir möglicherweise nicht die gleichen Temperaturen beim Versuch anwendeten. Graham gibt die Temperatur nicht näher an, ich verwendete solche von circa 450°, wie sich dies aus den allerdings nicht ganz genauen Beobachtungen ergibt, welche am Ende dieser Mittheilung beschrieben werden.

## Platin.

Platin soll nach Graham[1] beim Erhitzen im Sauerstoff, nach Wilm[2] beim Glühen in der Luft nichts von dem erstgenannten Gas aufnehmen. Meine Versuche haben übereinstimmend mit Döberreiner[3] und von Pelouze und Frémy[4] gezeigt, dass bei hoher Temperatur ziemlich grosse Quantitäten Sauerstoff von dem Metall verschluckt werden. Die Angabe Wilms mag darin ihre Erklärung finden, dass er nicht wie ich reinen Sauerstoff anwendete. Die Mittheilung Grahams aber ist mir in keiner Weise erklärlich. Döberreiner gibt an, Platin occludire, falls es vorher mit Ameisensäure behandelt war, das 250fache des eigenen Volumens. Nach Pelouze und Frémy werden sogar 745 Volumen Sauerstoff aufgenommen. Ich fand pro Kubikcentimeter 63—77 $cm^3$ absorbirten Sauerstoff.

Es wurden 9 24 $g$ Platin, welche als Mohr bei der Wasserstoffocclusion schon ihre Schuldigkeit gethan hatten, also 0·43 $cm^3$ (spec. Gew. 21·50) mit Sauerstoff behandelt und

[1] Graham, l. c.

[2] Wilm, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1882 (15), 2225 b.

[3] Döberreiner und Pelouze und Frémy, Fehling, Handwörterbuch f. Chemie, 1874, I., S. 27.



verbrannt. 1. Wurden 0·0535 *g* Wasser oder 0·04755 *g*, also 33·17 $cm^3$ Sauerstoff erzeugt; 2. 0·0438 *g* Wasser, von denen 0·03892 *g* oder 27·15 $cm^3$ Sauerstoff sind. Diese Resultate berechnen sich auf das 77·14- und 63·14fache Volumen des gebrauchten Metalls.

## Palladium.

Die widersprechenden Ansichten Graham's einerseits und Kane's[1] und Wilm's anderseits über die Fähigkeit des Palladiums, Sauerstoff aufzunehmen, veranlassten mich gleichfalls, diesen Gegenstand zu untersuchen. Kane, welcher zuerst Palladiumsuboxyd dargestellt hat, vermuthete, dass die Dunkelfärbung des Palladiums beim Glühen an der Luft von gebildeten $Pd_2O$ herrühre. Wilm fand bei bis zum constanten Gewicht im Luftstrom erhitzten Palladium eine Zunahme, welche mit Sicherheit die Existenz von $Pd_2O$ annehmen lässt. Nach Graham soll Palladium keinen Sauerstoff aufnehmen.

Meine Untersuchung, die wieder mit reinem Sauerstoff geschah, spricht für die Angabe Wilm's, denn 11·15 *g* Palladium lieferten 0·9929 *g* Wasser oder 0·8825 *g* Sauerstoff. Es waren also vor der Verbrennung in der Röhre 11·15+0·8825 *g* Substanz und hievon 7·33% Sauerstoff. $Pd_2O$ entsprechen 6·99% Sauerstoff, also ist bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Palladium Palladiumsuboxyd entstanden.

Der Umstand, dass sich beim Glühen der mit Sauerstoff erhitzten Metalle Gold und Platin im Wasserstoffstrom Wasser bildet, nach Graham's Angaben aber kein Sauerstoff aus den so behandelten Elementen evacuirt werden kann, lässt den Schluss, jene Metalle haben die Fähigkeit, sich bei einer Temperatur von circa 450° in einer Sauerstoffatmosphäre zu oxydiren, nicht unberechtigt erscheinen. Die Angabe Döberreiner's, wonach das 250fache Volumen (wahrscheinlich abgerundete Zahl) Sauerstoff vom Platin aufnehmen, berechnet sich auf das mit Sauerstoff verbundene Metall zu 3·05%; $Pt_2O$ verlangt 3·85% Sauerstoff. Die Zahlen von Pelouze und Frémy stimmen fast auf eine Verbindung $Pt_2O_3$.

---

[1] Kane, Berzeliu's Jahresbericht, 24, S. 146.

Die Temperaturbestimmung während der Occlusion, welche, wie schon mitgetheilt ist, auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch macht und nur desshalb ausgeführt wurde, damit ein Vergleich mit den Resultaten anderer, die Temperaturen angeben, möglich sei, geschah in folgender Weise: Es wurde von einer Verbrennungsröhre von ungefähr den Dimensionen der Occlusionsröhre, die zu einer langen, stumpfwinkelig niedergebogenen Capillaren ausgezogen war, die Capacität ermittelt und dann die trockene Röhre längere Zeit der Hitze ausgesetzt, welche bei der Occlusion in Verwendung kam, zugeschmolzen und abgekühlt. Wenn nun ein kurzes Stück der Capillaren unter ausgekochtem Wasser abgebrochen wurde, so füllte sich die Röhre zum grössten Theil mit dieser Flüssigkeit. Ihre Gewichtszunahme gestattet einen Schluss auf die Gasmenge, welche sich bei der zu bestimmenden Temperatur auf das Volumen der ganzen Röhre ausgedehnt hatte, und hieraus konnte in bekannter Weise die Temperatur ermittelt werden.

In zwei verschiedenen Versuchen wurde gefunden 491° und 454°.

Diese Temperaturunterschiede erklären sich dadurch, dass die erste Bestimmung abends, also bei höherem Gasdruck geschah, als die zweite, welche am Tage ausgeführt wurde. Zwischen beiden Angaben werden die Hitzegrade liegen, welche bei der vorstehend beschriebenen Arbeit gebraucht wurden, da dieselbe theils bei Tage, theils abends, theils nachts ausgeführt wurde.

Die Temperaturmessungen wurden controlirt, indem Zink und Antimon ebenso wie bei den Occlusionsversuchen erhitzt wurden. Zink schmolz leicht, Antimon schwer. Da Zink bei 412—433° schmilzt, Antimon bei 432—450°, ist anzunehmen, dass die angewendete Temperatur circa 450° war.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## IV. SITZUNG VOM 4. FEBRUAR 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII (October 1891), Abth. II. a des 100. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft X (December 1891) des 12. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt eine Abbildung der Wallebene Petavius des Mondes, zwanzigfach vergrössert nach der Lick-Aufnahme vom 31. August 1890, in photographischer Copie nach seiner Originalzeichnung von 12:15 *cm* Grösse.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet eine im ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Herrn E. Murmann ausgeführte Untersuchung: »Über einige Derivate des α-Phenylchinolins«.

Herr Prof. Dr. A. Grünwald in Prag übersendet die empirisch-inductive Abtheilung des I. Theiles der in den akademischen Anzeigern Nr. IX und XIX vom 17. April und 9. October 1890 besprochenen Abhandlung: »Über das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes.«

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Die goniometrischen Functionen complexer Winkel« und
2. »Imaginäre Kegelschnitte«, beide Arbeiten von Prof. Adalbert Breuer an der k. k. Staatsrealschule im III. Bezirk, Wien.
3. »Die Theorie der Construction des lenkbaren Luftschiffes«, von Dr. Alois Herman, königl. Gerichtsadjunct zu Gospic in Croatien.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz übersendet eine sechste Mittheilung zu seinen »Untersuchungen über den Krebs.«

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet eine dritte vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben.«

Das w. M. Herr Prof. Wiesner überreicht den ersten vorläufigen Bericht des Herrn Prof. G. Haberlandt, welcher sich gegenwärtig mit Unterstützung der kaiserl. Akademie zum Zwecke botanischer Untersuchungen in Buitenzorg auf Java aufhält.

Ferner überreicht Herr Prof. Wiesner eine Abhandlung des Herrn Hugo Zukal, betitelt: »Über den Zellinhalt der Schizophyten.«

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Goldschmiedt und Dr. R. Jahoda in Prag: »Über die Ellagsäure.«

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Isodynamische und metaharmonische Gebilde«, von Prof. Dr. Jan de Vries in Kampen.
2. »Nachweis linearer Mannigfaltigkeiten beliebiger Dimension in unserem Raume, lineare Complexe und Strahlensystem in denselben«, von Herrn Konrad Zindler in Graz.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung des Herrn Gejza v. Bukowski in Wien unter dem Titel: »Die geo-



logischen Verhältnisse der Umgebung von Balia-Maaden im nordwestlichen Kleinasien (Mysien)«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Lendenfeld, R. v., Die Spongien der Adria. I. Die Kalkschwämme. (Mit 8 Tafeln und 1 Textfigur.) Leipzig, 1891; 8°.

Royal Society of London, Catalogue of Scientific Papers (1874—1883). Compiled by the Royal Society of London. Vol. IX. London, 1891; 4°.

---

# Über die Ellagsäure

von

Prof. **Guido Goldschmiedt** und Dr. **Rud. Jahoda** in Prag.

Vor Kurzem hat Zölffel[1] eine Arbeit »Über die Gerbstoffe der Algarobilla und Myrobalanen« veröffentlicht, in welcher auch Versuche über die Ellagsäure mitgetheilt werden, die der genannte Forscher aus der in den beiden Gerbstoffen vorkommenden Ellagengerbsäure durch Wasserabspaltung erhalten hat.

Zölffel sind die vor mehr als zwölf Jahren von Barth und Goldschmiedt[2] publicirten umfangreichen Arbeiten, die zur Aufstellung einer Structurformel der Ellagsäure führten, augenscheinlich unbekannt geblieben, denn er schlägt, ohne selbst genügendes experimentelles Materiale zu liefern, für dieselbe eine andere Formel vor, die ihn zwar selbst nicht befriedigt und er spricht gleichzeitig den Wunsch aus, es möge durch künftige Untersuchungen die Structur der Ellagsäure endgiltig festgestellt werden, eine Formel, welche aber mit den Resultaten der Studien von Barth und Goldschmiedt nicht im Einklange steht. Wir wollen auf eine nähere Discussion dieser Formel aus den angeführten Gründen daher nicht eingehen, möchten aber doch darauf hinweisen, dass uns eine Verknüpfung von zwei Gallussäuremolekülen,

---

[1] Archiv der Pharmacie, 1891, Heft 2.

[2] Über die Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub, Wiener Akad. Ber., Bd. LXXVII, und Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XI, 846.

Studien über die Ellagsäure, Wiener Akad. Ber., LXXIX, und Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 1237.

$$C_6H_2\begin{cases}COOH\\(OH)_2\\O\end{cases}\!\!\!\!\begin{matrix}\\ \\ \searrow\\ \end{matrix}O \qquad\qquad C_6H_2\begin{cases}CO\\OH\\O\end{cases}$$

$$C_6H_2\begin{cases}CO\\(OH)_3\end{cases} \qquad\qquad C_6H_2\begin{cases}CO\\OH\\O\end{cases}>O\ O$$

Ellagengerbsäure — Ellagsäureanhydrid.

wie sie Zölffel in der Ellagengerbsäure und auch in der Ellagsäure annimmt, überhaupt eine höchst unwahrscheinliche zu sein scheint und dass uns für eine ähnliche Atomgruppirung kein Analogon bekannt ist.

Bezüglich des Wassergehaltes gelangt Zölffel zu denselben Resultaten, die seinerzeit Barth und Goldschmiedt erhalten hatten, dass nämlich der bei 100° getrockneten Substanz die Formel $C_{14}H_6O_8$ und nicht $C_{14}H_8O_9$ zukommt, wie von anderer Seite behauptet wurde.

Es wurde ferner ein Acetylderivat der Ellagsäure dargestellt, dessen Analyse in Übereinstimmung mit früheren Angaben von H. Schiff[1] zu dem Resultate führte, dass eine Tetraacetylellagsäure vorläge. Barth und Goldschmiedt hatten hingegen ein Acetylderivat dargestellt, das einen Procentgehalt an Acetyl hatte, welches dem von der Pentaacetylellagsäure geforderten sehr nahe kam, so dass sie sich in folgender Weise äusserten: »Es geht aus diesen Daten allerdings nicht mit Sicherheit hervor, dass das Acetylproduct $5(C_2H_3O)$ enthalte, doch scheint uns dies immerhin wahrscheinlicher, als dass deren nur vier vorhanden seien.«

Es war nun durchaus nicht ausgeschlossen, dass seinerzeit Schiff und neuerdings Zölffel thatsächlich ein Tetra-, während Barth und Goldschmiedt ein Pentaacetylderivat in Händen hatten, denn während Schiff bei 100° getrocknete und wie er meint, noch Ein Molekül Wasser enthaltende Ellagsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzte, Zölffel die beiden Substanzen in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur

[1] Liebig's Annalen, 180, Seite 80.

auf einander einwirken liess, haben Barth und Goldschmiedt die Acetylirung nach Liebermann unter Anwendung von wasserfreiem, essigsauren Natron und Essigsäureanhydrid durchgeführt und zwei Tage lang am aufsteigenden Kühler gekocht. In der That hat auch Schiff,[1] als er bei 180° im zugeschmolzenen Rohre operirte, ein Acetylderivat erhalten, das bei der Analyse zwar nicht die von einem Pentaderivate geforderte, doch immerhin eine Zahl lieferte, welche um 1 Procent Acetyl mehr betrug, als einem Tetraacetylproducte entspricht.

Wenn also auf diesen Gegenstand nun wieder zurückgekommen wird, so geschieht dies selbstverständlich nicht, um zu untersuchen, ob Schiff und jetzt Zölffel eine Tetra- oder eine Pentaacetylellagsäure in Händen hatten, sondern um endgiltig zu entscheiden, ob überhaupt sich die Existenz von fünf Hydroxylen in der Ellagsäure, wie sie diejenige der beiden von Barth und Goldschmiedt aufgestellten Structurformeln fordert, welche sie als die wahrscheinlichere betrachteten, mit Sicherheit nachweisen lässt.

Es wurde durch 30stündiges Kochen trockener Ellagsäure ($C_{14}H_{6}O_{8}$) und wasserfreien, essigsauren Natrons mit einem grossen Überschusse von Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat dargestellt. Das Product wurde durch anhaltendes Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und schliesslich bei 100° getrocknet. Es unterschied sich durch nichts von jenem Präparate, welches früher Barth und Goldschmiedt bereitet hatten.

Wir haben nun neuerdings an diesem Präparate eine grössere Anzahl von Acetylbestimmungen gemacht, wobei wir uns verschiedener Methoden bedienten. Zunächst wurde das Verfahren benützt, welches auch Barth und Goldschmiedt verwendet hatten, nämlich Verseifung des Acetylproductes mit Barytwasser, Ausfällung des überschüssigen Barythydrates mit Kohlensäure und Bestimmung des gelösten Bariums als Sulfat.

I. 0·4673 *g* Substanz gaben 0·5200 *g* schwefelsaures Barium.
II. 0·4276 *g* Substanz gaben 0·4788 *g* schwefelsaures Barium.

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 2, Seite 1533.

Bestimmungen, welche nach der Methode von H. Schiff durch Verseifung mit Magnesia genau nach der Vorschrift[1] des genannten Autors ausgeführt worden sind, ergaben nachstehendes Resultat:

III. 0·3520 *g* Substanz gaben 0·1580 *g* $Mg_2P_2O_7$,
IV. 0·6117 *g* Substanz gaben 0·2725 *g* $Mg_2P_2O_7$.

Schliesslich wurde auch mit aus Natrium bereiteter Natronlauge verseift und in gleicher Weise operirt, wie es Zölffel gethan, d. h. die Essigsäure nach Zusatz von Phosphorsäure unter Anwendung des Stutzer'schen Aufsatzes im Wasserdampfstrom abgetrieben und im Destillate durch Titration mit Normallauge (1 $cm^3$ = 0·003598 *g* Acetyl) und Phenolphtaleïn bestimmt:

V. 0·3288 *g* Substanz verbrauchten 42·6 $cm^3$ Lauge.
VI. 0·3634 *g* Substanz verbrauchten 45·5 $cm^3$ Lauge.
VII. 0·5789 *g* Substanz verbrauchten 74·0 $cm^3$ Lauge.

In 100 Theilen

| | Gefunden | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
| Acetyl... | 41·07 | 41·79 | 34·77 | 34·52 | 46·61 | 45·05 | 45·99 |

| Berechnet für | |
|---|---|
| 4 Acetyl | 5 Acetyl |
| 36·50 | 41·90. |

Diese aus einer grösseren Anzahl von Analysen mit ähnlichen Resultaten mitgetheilten Zahlen zeigen, dass diese Methoden für die Acetylverbindung der Ellagsäure nicht brauchbar sind.

Bei der Verseifung mit Barythydrat ist der Umstand auffallend, dass man, namentlich bei Anwendung concentrirteren Barytwassers, eine mehr oder weniger gefärbte Lösung von essigsaurem Barium erhält, woraus zu schliessen ist, dass ellagsaures Barium oder Zersetzungsproducte der Ellagsäure,

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 1531.

die Barium binden, in Lösung gehen. Wir haben uns auch durch besondere Versuche davon überzeugt, dass in extremen Fällen das Resultat der Acetylbestimmung noch um mehrere Procent höher ausfallen kann, als bei den angeführten Analysen. Es ist daher wohl nur einem Zufalle zuzuschreiben, dass Barth und Goldschmiedt seinerzeit Zahlen erhielten, die die Gegenwart von fünf Acetylen wahrscheinlich machten.

Die in so vielen Fällen vorzügliche Magnesiamethode lässt, wie wir jetzt in Übereinstimmung mit Barth und Goldschmiedt wieder fanden, bei der Acetylellagsäure ebenfalls im Stiche; wiewohl wir Schiff's Vorschrift aufs Genaueste einhielten, erhielten wir doch stets selbst für vier Acetyle viel zu niedere Werthe.

Das von Zölffel angewendete Verfahren leidet an einem principiellen Fehler. Da wir in allen Fällen viel zu hohe Zahlen fanden, versuchten wir, reine Ellagsäure unter den gleichen Umständen mit Phosphorsäure zu destilliren. Es wurde kein saures Destillat erhalten. Wenn aber dasselbe Präparat zuerst mit Natronlauge behandelt worden war, so war das Destillat in jedem Falle sauer, und zwar im extremsten der beobachteten Fälle entsprechend 9·7% Acetyl. Diese Erscheinung ist jedesfalls auf eine partielle Zersetzung der Ellagsäure zurückzuführen, da wir auch bei diesen Versuchen alle Vorsichtsmassregeln, die Zölffel angibt, in Anwendung brachten. Es ist selbstverständlich, dass wir uns auch davon überzeugten, dass die Phosphorsäure für sich allein kein saures Destillat gab. Erwähnt sei auch, dass wir bei Anwendung von Tropäolin als Indicator wohl niederere Zahlen erhielten, als mit Phenolphtaleïn (44·75 und 42·37), aber wenig übereinstimmende.

Wir glaubten die Sache nun nicht weiter verfolgen zu sollen; es genügte uns das reiche Versuchsmateriale, um bestimmt behaupten zu können, dass die Frage nach der Anzahl der Hydroxylgruppen in der Ellagsäure durch die Analyse der Acetylverbindung gewiss nicht gelöst werden könne und wir haben es daher versucht, dieselbe auf anderem Wege zur Entscheidung zu bringen.

Trockene Ellagsäure wurde zu diesem Zwecke mit einem grossen Überschusse von Benzoylchlorid in einem offenen lang-

halsigen Kölbchen durch mehrere Stunden gekocht. Schon bei 100° macht sich eine lebhafte Reaction bemerbar, indem reichlich Salzsäuredämpfe entweichen. Die Ellagsäure löst sich bei Anwendung genügender Mengen Benzoylchlorid vollständig auf. Nach dem Erkalten wird die dunkel gefärbte Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit absolutem Äther gewaschen. Schliesslich wurde das Reactionsproduct, um die letzten Spuren von Benzoesäure zu entfernen, noch einige Stunden im Soxleth'schen Extractionsapparate mit Äther behandelt.

Das neue Benzoylproduct bildet ein gelblichweisses, sehr lockeres Pulver, das sich unter dem Mikroskope als vollkommen homogen krystallinisch erweist. Es ist im Aussehen wesentlich verschieden von der Ellagsäure und schmilzt, zum Unterschiede von dieser, leicht auf dem Platinbleche.

Die nachstehend angeführten Analysen der Substanz beziehen sich auf bei 120° getrocknete Präparate von sechs verschiedenen Darstellungen und führten übereinstimmend zu dem Resultate, dass vier Benzoyle in das Molekül der Ellagsäure eingetreten sind:

I. 0·1535 *g* Substanz gaben 0·3967 *g* Kohlensäure und 0·0447 *g* Wasser.
II. 0·1580 *g* Substanz gaben 0·4072 *g* Kohlensäure und 0·0459 *g* Wasser.
III. 0·2305 *g* Substanz gaben 0·5903 *g* Kohlensäure und 0·0675 *g* Wasser.
IV. 0·2140 *g* Substanz gaben 0·5520 *g* Kohlensäure und 0·0603 *g* Wasser.
V. 0·2400 *g* Substanz gaben 0·6200 *g* Kohlensäure und 0·0660 *g* Wasser.
VI. 0·2225 *g* Substanz gaben 0·5720 *g* Kohlensäure und 0·0615 *g* Wasser.
VII. 0·1805 *g* Substanz gaben 0·4665 *g* Kohlensäure und 0·0565 *g* Wasser.
VIII. 0·2188 *g* Substanz gaben 0·5626 *g* Kohlensäure und 0·0627 *g* Wasser.
IX. 0·2051 *g* Substanz gaben 0·5234 *g* Kohlensäure und 0·0680 *g* Wasser.

X. 0·2052 *g* Substanz gaben 0·5238 *g* Kohlensäure und 0·0595 *g* Wasser.

XI. 0·2212 *g* Substanz gaben 0·5618 *g* Kohlensäure und 0·0650 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
| C.... | 70·45 | 70·28 | 69·83 | 70·34 | 70·45 | 70·11 | 70·48 |
| H.... | 3·23 | 3·22 | 3·25 | 3·13 | 3·05 | 3·07 | 3·47 |

| | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|
| | VIII. | IX. | X. | XI. |
| C.... | 70·12 | 69·59 | 69·61 | 69·65 |
| H.... | 3·18 | 3·68 | 3·22 | 3·26 |

| | Gefunden im Mittel | Berechnet für | |
|---|---|---|---|
| | | 4 Benzoyl | 5 Benzoyl |
| C..... | 70·08 | 70·19 | 71·53 |
| H..... | 3·25 | 3·06 | 3·16 |

Das Tetra-Benzoylproduct wurde nun, um zu sehen, ob es noch ein Benzoyl aufnehmen werde, mit einem grossen Überschusse von Benzoylchlorid in ein Rohr eingeschlossen und durch fünf Stunden im Kanonenofen auf 295—300° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres zeigte sich kein Druck, der krystallinische Inhalt wurde wie bei den früheren Darstellungen gereinigt und zur Analyse bei 120° getrocknet.

0·2409 *g* Substanz gaben 0·6124 *g* Kohlensäure und 0·0682 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für 4 Benzoyle |
|---|---|---|
| C........ | 69·33[1] | 70·19 |
| H........ | 3·14 | 3·06 |

[1] Diese Analyse, sowie die weiter oben sub IX., X. und XI. aufgeführten wurden mit einer Substanz ausgeführt, die nach meiner Übersiedlung nach Prag mit in dem dortigen Universitätslaboratorium vorgefundenen Benzoy-

Es war also selbst unter diesen Umständen ein fünftes Benzoyl nicht in das Molekül der Ellagsäure eingefügt worden und es erscheint demnach, nach dem Ausfalle der vorliegenden Untersuchungen, als im höchsten Grade wahrscheinlich, dass in der Ellagsäure selbst nur vier Hydroxyle enthalten sind und nicht fünf, wie seinerzeit Barth und Goldschmiedt eher anzunehmen geneigt waren.

Auf Grund ihrer Untersuchungen und mit Berücksichtigung der Thatsache, dass die Ellagsäure durch verschiedene Reactionen aus Gallussäure gebildet wird, haben Barth und Goldschmiedt zwei Structurformeln für die Ellagsäure discutirt:

I.

```
          H
     / C6(OH)3
OC <    | (OH)2
     \    / O
      C6 <  |
          \ CO
```

II.

```
         H
     C6    (OH)2
OC <  |   > O
     C6    (OH)2
           COOH.
```

Beide Formeln leisteten im Allgemeinen den beobachteten Zersetzungen Genüge. Die Formel I wurde bevorzugt, weil durch die Acetylbestimmung die Anwesenheit von fünf Hydroxylen wahrscheinlich schien und weil die Zersetzung von Carbonaten durch Ellagsäure »nur sehr träge erfolgt und nichts von der Energie hat, welche man bei wirklichen Säuren beobachtet.« Der zuerst angeführte Grund entfällt nun in Folge der im Vorliegenden mitgetheilten Versuche.

In der Abhandlung von Barth und Goldschmiedt heisst es weiter: »Mit der endgiltigen Feststellung der relativen Stellung der Seitenketten in der Gallussäure ist dieselbe Frage

chlorid dargestellt worden ist, während die anderen Analysen noch in Wien bereitet worden sind. Der etwas zu niedere Kohlenstoffgehalt bei diesen Analysen war der Anlass, dass ich nach Erscheinen von Victor Meyer's Notiz »Über das Benzoylchlorid des Handels« (Berl. Ber., XXIV, 4251), mein Benzoylchlorid untersuchte; es zeigte sich in der That nicht ganz frei von Chlorbenzoylchlorid und die analysirte Tetrabenzoylellagsäure lieferte ebenfalls nach dem Glühen mit Ätzkalk eine wenn auch ausserordentlich geringe Chlorreaction, die eine genügende Erklärung für den Ausfall im Kohlenstoffgehalt gibt. Die in Wien bereitete Benzoylellagsäure, welche gut stimmende Zahlen ergeben hatte, war chlorfrei.

auch für die Ellagsäure bis auf den Ort der Diphenylbindung erledigt.

Seither ist nun die Structur der Gallussäure thatsächlich sichergestellt worden und es ist nicht mehr zweifelhaft, dass nachstehende Beziehung ihrer Seitenketten stattfindet: (COOH : OH : OH : OH = 1 : 3 : 4 : 5).

Versucht man nun mit Zugrundelegung dieser Thatsache die Formel II in vollkommener Auflösung zu construiren, so gelangt man zu nachstehendem graphischen Ausdrucke:

OH
HO 3 4 2
HO 5 1 6 — COOH
CO
HO 2 3 1
HO 4 6 5
OH

in welchem aber der in der Formel II berücksichtigte Wasseraustritt zwischen zwei Hydroxylen vernachlässigt ist.

Es geht hieraus hervor, dass, wenn der Ellagsäure wirklich die Structur zukommt, die durch die in Rede stehende Formel versinnlicht ist, die Diphenylbindung in ihr, mit Rücksicht auf die Constitution der Gallussäure, zu den Bindungsstellen der Ketongruppe nur die Orthometastellung haben kann. Nun liefert aber die Ellagsäure selbst, sowie das aus ihr durch Kochen mit concentrirter wässeriger Kalilauge entstehende Hexaoxydiphenylenketon, wie Barth und Goldschmiedt nachgewiesen haben, bei der Destillation über Zinkstaub in guter Ausbeute Fluoren und dieser Kohlenwasserstoff wird, wohl mit Recht, allgemein als eine Diorthoverbindung aufgefasst.

Es liegen also hier Verhältnisse vor, die der Aufklärung bedürfen, welche hoffentlich durch im Gange befindliche Versuche geboten werden wird.

# Über einige Derivate des $\alpha$-Phenylchinolins

von

**Ernst Murmann.**

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Bisher sind nur wenige Substitutionsproducte der Phenylchinoline dargestellt worden. So haben La Coste und Sorger[1] durch Sulfurirung des Bz.-Paraphphenylchinolins zwei als $\alpha$ und $\beta$ bezeichnete Monosulfosäuren erhalten, von welchen die erstere das einzige direct gewonnene Substitutionsproduct ist, dessen Constitution vollkommen feststeht — die Sulfogruppe tritt hiebei in den Phenylkern in die Parastellung zur Bindung ein. Weiter sind noch einige Nitroderivate bekannt, welche sich vom Bz.-Paraphenylchinolin ableiten und welche die erwähnten Forscher als Mono- und Dinitrokörper[2] bezeichnen. Endlich wurden von Koenigs und Nef[3] aus Py 4-Phenylchinolin drei als $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$ bezeichnete Mononitroderivate gewonnen, deren Constitution nur insoferne feststeht, als beim $\alpha$ und $\beta$ nachgewiesen ist, dass sich die Nitrogruppe im Phenylkern befindet.

Aus den Phenylchinolinen können durch den Eintritt eines Substituenten drei Reihen von Substitutionsproducten gebildet werden, da der Ersatz des Wasserstoffs im Benzol- und Pyridinkern des Chinolins oder auch im Phenylrest erfolgen kann. Es scheint daher die Frage, welcher Theil des Phenylchinolins reactionsfähiger sei, nicht ohne Interesse zu sein und desshalb

[1] Annalen, 230, 30.

[2] Annalen, 230, 28.

[3] Berl. Ber., XX, 624.

habe ich es versucht, Sulfosäuren des α-Phenylchinolins durch directe Einwirkung von Schwefelsäure herzustellen und habe dabei gefunden, dass der Eintritt des Schwefelsäurerestes sehr leicht erfolgt und dass hiebei ausnahmslos bei den Verhältnissen, unter welchen ich gearbeitet habe, zwei isomere Sulfosäuren gebildet werden, welche die $SHO_3$-Gruppe im Phenylkern des Phenylchinolins enthalten. Über die Darstellung und Reactionsweisen dieser Producte will ich in den folgenden Blättern berichten.

Ich habe meine Versuche mit dem α-Phenylchinolin begonnen, weil dieses verhältnissmässig leicht zu beschaffen ist und dasselbe mit einigen Modificationen nach der Methode von Grimaux[1] dargestellt. Anilin und Nitrobenzol wurden in einem Kolben vermischt, dann die Schwefelsäure eingetragen, und während die Masse noch heiss und dünnflüssig war, der Zimmtaldehyd zugesetzt. Unter starker Erhitzung wurde die Masse dickflüssig und dunkel. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler auf 130—150° C., wobei die Reaction langsam verläuft, habe ich die Temperatur allmälig bis 190° C. gesteigert. Die vortheilhaftesten Verhältnisse waren: 66 Theile Zimmtaldehyd, 46 Theile Anilin, 31 Theile Nitrobenzol (nach dem molekularen Verhältniss) und 70 Theile Schwefelsäure. Durch dieses Verfahren wurde die Ausbeute wesentlich günstiger und ich habe bis zu 20% reines Phenylchinolin, vom Zimmtaldehyd gerechnet, erhalten. (Im Durchschnitte bei fünf Operationen 14%, also um 4 bis 10% mehr, wie in der oben citirten Abhandlung angegeben ist.)

Zur Darstellung der Sulfosäure habe ich nach mehrfachen vergeblichen Versuchen endlich folgendes Verfahren als das beste befunden: 10 *g* α-Phenylchinolin wurden mit 10 *g* concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und dann ein Gemenge von 10 Theile Pyroschwefelsäure und 20 *g* concentrirter Schwefelsäure eingetragen und so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, keine Trübung mehr gab. Hierauf goss ich die Masse in 150 $cm^3$ Wasser, wobei sofort die Ausscheidung eines

[1] Grimaux, Compt. rend., 96, 584.

krystallinischen Niederschlages erfolgte. Sobald eine Vermehrung desselben auch durch längeres Stehen nicht mehr eintrat, wurde die Lauge von den Krystallen abgesaugt. Man erhält so circa 12 bis 13 *g* der Ausscheidung.

Diese Rohausscheidung erwies sich als Gemenge zweier Sulfosäuren, welches trotz öfteren Umkrystallisirens nicht vollständig getrennt werden konnte. Da die Bariumsalze eine grosse Differenz in ihrer Löslichkeit zeigen, so gelang es mit Hilfe derselben eine Trennung der beiden Säuren herbeizuführen.

Hiezu wurden je 12 bis 13 *g* des Gemisches der Sulfosäuren in wenigstens fünf Litern kochenden Wassers suspendirt und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Bariumcarbonat versetzt. Im Filtrat begann sofort die Ausscheidung feiner, voluminöser Blättchen (*a*), die nach einem Tage ruhigen Stehens abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Mutterlauge lieferte, bis auf etwa 1—2 *l* eingedampft, beim Abkühlen wieder dieselben Krystalle. Nach weiterem Concentriren begann in der Kälte die Abscheidung von feinen, kurzen verfilzten, oder in Büscheln angeordneten Nadeln (*b*). Die Menge der Nadeln ist etwa fünfmal so gross wie die der Blättchen. Wie ich später zeigen werde, sind die Blättchen das Bariumsalz der Chinolin-α-phenylparasulfosäure, die Nadeln aber das Bariumsalz der Chinolin-α-phenylmetasulfosäure.

Die freien Säuren habe ich aus diesen Salzen durch Zerlegung mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure gewonnen. Das Filtrat vom Bariumsulfat, welches weingelb gefärbt ist, wurde mit etwas Kohle entfärbt. Aus der so gereinigten und durch Abdampfen eventuell concentrirten Flüssigkeit schied sich in der Kälte der grösste Theil der Säure ab. Hiebei mag bemerkt sein, dass die Abscheidung beider Säuren aus ihren Lösungen, namentlich aber die der Metasäure viel Zeit beansprucht.

**Chinolin-α-Phenylparasulfosäure.**

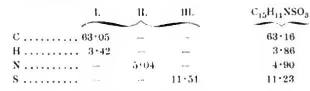
Die Säure scheidet sich aus heissem Wasser in krystallwasserhältigen, sehr voluminösen, unregelmässig begrenzten, gelblichen, glänzenden Blättchen ab, die sich gegen das Ende

der Ausscheidung zu Büscheln aneinander reihen. Sie ist im kalten und heissen Wasser schwer löslich; Alkohol vermag sie kaum aufzunehmen. Der Fpt. liegt weit über 300° C.

Die Analyse der bei 160—180° C. getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

1. 0·1898 *g* Substanz gaben 0·4388 *g* Kohlensäure und 0·0576 *g* Wasser.
2. 0 2607 *g* Substanz gaben bei 750 *mm* Barometerstand und 21° C. 11·7 *cm*³ Stickstoff.
3. 0·2598 *g* Substanz gaben 0·2034 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:



| | I. | II. | III. | $C_{15}H_{11}NSO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| C .......... | 63·05 | — | — | 63·16 |
| H .......... | 3·42 | — | — | 3·86 |
| N .......... | — | 5·04 | — | 4·90 |
| S .......... | — | — | 11·51 | 11·23 |

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·2792 *g* Substanz verloren bei 160—180° C. 0·0185 *g*.

In 100 Theilen:

| | | $C_{15}H_{11}NSO_3 + H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ........ | 6·62 | 5·94 |

Zur näheren Charakterisirung der Säure habe ich die folgenden Salze hergestellt:

Das **Bariumsalz** ist sehr schwer in kaltem, nur wenig leichter in heissem Wasser löslich und scheidet sich daraus beim Abkühlen in weissen, silberglänzenden Blättchen aus, die kein Krystallwasser enthalten.

Die Analyse des bis zu 220° C. getrockneten Salzes ergab nachstehendes Resultat:

1. 0·2532 *g* Substanz gaben 0·4709 *g* Kohlensäure und 0·0688 *g* Wasser.
2. 0·2945 *g* gaben 0·0962 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $(C_{15}H_{10}NSO_3)_2Ba$ |
|---|---|---|---|
| C .......... | 50·72 | — | 51·08 |
| H .......... | 3·02 | — | 2·84 |
| B .......... | — | 19·19 | 19·41 |

Das **Ammonsalz** ist ziemlich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heissem löslich. Es krystallisirt aus der concentrirten heissen Lösung in kleinen Blättchen, aus verdünnter, aber in grossen rechteckigen Tafeln von starkem Glasglanz, die kein Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen auf 140° C. werden sie trübe.

Die Analyse ergab:

0·2358 *g* Substanz lieferte 0·5166 *g* Kohlensäure und 0·0977 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_{15}H_{14}N_2SO_3$ |
|---|---|---|
| C | 59·75 | 59·60 |
| H | 4·60 | 4·63 |

Eine nicht zu verdünnte Lösung des Ammonsalzes wird durch Eisenchlorid, Eisenoxydulsulfat, Mangansulfat, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Calciumchlorid, Bleiacetat, Silbernitrat und Kupferacetat gefällt.

Die Niederschläge entstehen sofort, sind sämmtlich krystallinisch und nicht gefärbt mit Ausnahme des charakteristisch gefärbten Nickel-, Kobalt- und Kupfersalzes. Beim Kochen lösen sich die Niederschläge mehr oder weniger leicht auf. Hievon ausgenommen sind die beiden Eisen-, das Blei-, Kupfer- und Kalksalz. Beim Erkalten der Lösungen scheiden sich die Salze in gut ausgebildeten Krystallen aus. Besonders charakteristisch durch sein Aussehen und seine Schwerlöslichkeit in der Kälte ist das Silbersalz, das in einzelnen rhombischen Körnchen ausfällt.

### Paroxy-α-Phenylchinolin.

Um die Stellung der Sulfogruppe zu ermitteln, wurden 3 *g* der Säure mit der fünffachen Menge Ätzkali und etwas Wasser im Ölbade mit eingesenktem Thermometer einige Zeit auf 240° bis 250° erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst, filtrirt und das Phenol durch Kohlensäure ausgefällt. Der Fpt. dieser Ausscheidung lag bei 235—237° C. (uncorr.) Sie wurde zur Reinigung aus Benzol umkrystallisirt und in Form kleiner, gelblicher, glanzloser Körnchen erhalten, welche den Fpt. 238° C.

(uncorr.) hatten. Weiteres Umkrystallisiren erwies ihn als constant.

Die Analyse ergab:

1. 0·1814 *g* Substanz verbrannte zu 0·5407 *g* Kohlensäure und 0·0760 *g* Wasser.
2. 0·2752 *g* Substanz lieferte bei 742 *mm* Barometerstand und 21° C. 15·7 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $C_{15}H_{11}NO$ |
|---|---|---|---|
| C | 81·29 | — | 81·45 |
| H | 4·71 | — | 4·98 |
| N | — | 6·47 | 6·33 |

Schon der Schmelzpunkt deutete darauf hin, dass dieses Phenol identisch sei mit dem von Weidel[1] aus dem Paramido-α-Phenylchinolin durch Diazotiren hergestellten, dessen Fpt. zu 237—238° C. angegeben ist.

Der directe Vergleich der beiden Substanzen hat diese Voraussetzung bestätigt. Um ihn zu ermöglichen, habe ich das aus dem Amidokörper gewonnene Phenol ebenfalls aus Benzol krystallisirt. Die Löslichkeit erwies sich als gleich. Unter dem Mikroskope hingegen zeigte das aus dem Amidokörper hergestellte sehr kleine, aus wenig sich gegenseitig durchdringenden Täfelchen bestehende Drusen, das aus der Sulfosäure gewonnene aber bildete Körnchen ohne weitere auffallende Kennzeichen. Da ersteres früher aus Alkohol krystallisirt worden war, so vermuthete ich, dass Alkohol vielleicht auch beim zweiten dieselbe Art der Krystallisation hervorrufen werde. Ein Tropfen Alkohol zur Benzollösung gegeben, bewirkte nun in der That die Bildung derselben Art von Krystallen. Der Vergleich der Schmelzpunkte ergab völlige Übereinstimmung. Daher ist die Identität beider Körper als feststehend zu betrachten.

Aus der Identität meines Productes mit Paraoxy-α-phenylchinolin folgt, dass die das Ausgangsproduct bildende Sulfosäure als Chinolin-α-phenylparasulfosäure anzusprechen ist.

[1] Monatshefte, 8, 130.

**Chinolin-α-phenylmetasulfosäure.**

Das früher mit (*b*) bezeichnete Product ist noch nicht völlig rein, weil es neben dem Bariumsalz der Metasäure auch noch die Barytverbindung der Parasäure enthält. Man gewinnt aus dem Gemisch durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die Metasäure jedoch rein, weil beim Krystallisiren der Lösung zuerst die Metasäure, welche in überwiegender Menge vorhanden ist, ausgeschieden wird, obwohl die Parasäure anscheinend schwerer löslich ist. In der Mutterlauge hinterbleibt dann die ganze Menge der Parasäure.

Die Chinolin-α-phenylmetasulfosäure krystallisirt beim Abkühlen der heissen Lösung in harten Körnern, die etwas gelblich gefärbt sind und kein Krystallwasser enthalten. Der Fpt. liegt weit über 300° C.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

1. 0·2168 *g* Substanz, bei 120° C. getrocknet, gaben 0·5012 *g* Kohlensäure und 0·070 *g* Wasser.
2. 0·5709 *g* bei 120° C. getrocknet, gaben bei 18° C. und 752 *mm* Barometerstand 23·5 $cm^3$ Stickstoff.
3. 0·4917 *g* gaben 0·4085 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | III. | $C_{15}H_{11}NSO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| C | 63·05 | — | — | 63·16 |
| H | 3·59 | — | — | 3·86 |
| N | — | 4·7 | — | 4·91 |
| S | — | — | 11·42 | 11·23 |

Die gegebene Formel habe ich durch die Untersuchung einiger Salze festgestellt. Diese unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit und ihr Aussehen von denen der Parasäure.

Das **Bariumsalz** wurde hergestellt durch Neutralisation der reinen Säure mit Bariumcarbonat, weil es durch einfaches Umkrystallisiren des Productes (*b*) nicht völlig rein zu erhalten war. Es ist in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem schwer, doch viel leichter, als das der Parasäure und krystallisirt in

farblosen, verfilzten Nadeln, welche oft zu Drusen und Büscheln vereinigt sind. Es enthält 1½ Molekel Krystallwasser, das erst bei 200° vollständig entweicht.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

1. 0·275 *g* Substanz gaben bei 200° C. getrocknet 0·5099 *g* Kohlensäure und 0·074 *g* Wasser.
2. 0·2755 *g* Substanz gab 0·09 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $(C_{15}H_{10}NSO_3)_2Ba$ |
|---|---|---|---|
| C .......... | 50·57 | — | 51·08 |
| H .......... | 2·98 | — | 2·84 |
| Ba ......... | — | 19·2 | 19·41 |

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·2868 *g* lufttrockenes Salz verlor im Exsiccator, oder bei 100° C. 0·0053 *g*, entsprechend ½ Molekel Wasser, bei weiterem Erhitzen auf 200° C. 0·0108 *g*, gleich 1½ Molekel Wasser.

In 100 Theilen:

| | $(C_{15}H_{10}NSO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ |
|---|---|
| $H_2O$ ........3·76 | 3·69 |

Das **Kalisalz** ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten mit 1 Molekül Wasser in regelmässigen, gelblichen Tafeln. Verliert bei 100° sein Krystallwasser.

0·3799 *g* Substanz verlor bei 100° C. 0·0215 *g*.

In 100 Theilen:

| | $C_{15}H_{10}NSO_3K + H_2O$ |
|---|---|
| $H_2O$ ........5·65 | 5·28 |

Das **Silbersalz** fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur kalten Lösung des Baryt- oder Kalisalzes nach einiger Zeit in kugelförmigen Drusen aus, welche aus sehr feinen Nadeln bestehen. Es enthält 1½ Moleküle Wasser, das erst bei 100° vollständig entweicht und erleidet weder beim Liegen an der Luft, noch beim Kochen der Lösung Zersetzung.

Bei der Silberbestimmung gab:

0·4978 *g* bei 100° C. getrocknetes Salz 0·1811 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | $C_{15}H_{10}NSO_3Ag$ |
|---|---|
| Ag . . . . . . . . 27·37 | 27·48 |

Bei der Krystallwasserbestimmung verlor:

0·5528 *g* Salz bei 100° C. 0·0550 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | $C_{15}H_{10}NSO_3Ag + 2^1/_2H_2O$ |
|---|---|
| $H_2O$ . . . . . . . 9·95 | 10·30 |

Aus heisser concentrirter Lösung des Silbersalzes fallen derbere Nadeln von etwas verschiedenem Aussehen, aber mit demselben Krystallwassergehalte aus.

Die mässig concentrirte Lösung des Kalisalzes gibt mit Kupfer- und Bleiacetat, sowie Mangansulfat sofort krystallinische Niederschläge, Chlorcalcium, Eisenchlorid und Silbernitrat fällen die Lösung erst nach einiger Zeit.

Besonders charakteristich ist das schon oben erwähnte Silbersalz und das Mangansalz. Letzteres scheidet sich in kugeligen Aggregaten ab, die aus äusserst feinen, prismatischen Nadeln bestehen. Das Blei- und Kupfersalz löst sich auch beim Kochen nicht wieder auf.

Das Ammonsalz unterscheidet sich von dem der Parasäure durch seine grössere Löslichkeit im Wasser. Aus heisser Lösung fällt es in dünnen, gelblichen, unregelmässigen Blättchen aus.

Auch die Metasäure lässt die Sulfogruppe leicht gegen Hydroxyl austauschen und es entsteht das

**Metaoxy-α-phenylchinolin.**

Zur Herstellung dieses Körpers wurden je 10 *g* der Säure mit der fünffachen Menge Ätzkali und etwas Wasser im Ölbade mit eingesenktem Thermometer einige Zeit auf 240—260° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe beim Neutralisiren mit Schwefelsäure eine ansehnliche Menge Phenol abschied und bei weiterer Zugabe von Säure eine kräftige Entwicklung von

schwefliger Säure eintrat. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Kohlensäure gesättigt. Dabei scheidet sich das Phenol anfänglich amorph ab, wird aber in der Flüssigkeit schnell krystallinisch. Die Umsetzung der Sulfosäure ist fast quantitativ und liefert durch die erwähnte Behandlung ein nahezu reines Product, welches dem Fpt. 150—154° C. zeigt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol lässt sich die Verbindung völlig rein erhalten und stellt ein Aggregat von glanzlosen, etwas gelblichen, derben, körnigen Krystallen vor, die sich manchmal auch zu Drusen vereinigen. Der Fpt. lag bei 156° und veränderte sich nicht mehr bei weiterem Umkrystallisiren.

Die Analyse ergab nachfolgendes Resultat:

1. 0·1828 *g* Substanz lieferte 0·5471 *g* Kohlensäure und 0·0741 *g* Wasser.
2. 0·4075 *g* Substanz gab bei 19° C. und 736 *mm* Barometerstand 22·7 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $C_{15}H_{11}NO$ |
|---|---|---|---|
| C | 81·62 | — | 81·45 |
| H | 4·50 | — | 4·98 |
| N | — | 6·19 | 6·33 |

W. v. Miller und Fr. Kinkelin[1] haben durch die Einwirkung von *m*-Nitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure ein Product erhalten, welches sie als Metanitro-α-Phenylchinolin bezeichneten und daraus durch Amidirung und Diazotirung einen als Metaoxy-α-Phenylchinolin bezeichneten Körper gewonnen, der nach ihren Angaben den Fpt. 156° besitzt. Der gleiche Schmelzpunkt der nach den beiden Darstellungsweisen gewonnenen Phenole liess vermuthen, dass sie identisch seien. Versuche, die ich in dieser Richtung unternommen habe und über welche ich in Folgendem berichten werde, haben die Identität erwiesen. Der Nachweis gestaltete sich aber umständlich, da jener Körper zu einer directen Vergleichung nicht vorhanden war, anderseits aber auch die von jenen beiden

[1] Berl. Ber., XVIII, 1908.

Forschern angegebenen Eigenschaften zu einer sicheren Identificirung nicht ausreichten.

Bevor ich die betreffenden Versuche beschreibe, werde ich noch über einige Producte, die ich zur genaueren Charakterisirung des Phenols dargestellt habe, berichten.

Die **Salzsäure-Verbindung** scheidet sich aus der heissen Lösung des Phenols in verdünnter Salzsäure beim Abkühlen in gelben, kugeligen, aus Nadeln bestehenden Drusen ab, die $1^1/_2$ Molekel Krystallwasser enthalten, das bei 100° C. abgegeben wird. Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser und verdünnter Salzsäure schwer löslich, sintert bei 224° C. und schmilzt bei 228° C. (uncorr.)

Die Analyse ergab:

I. 0·5961 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gab 0·3367 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | $C_{15}H_{11}NO + HCl$ |
|---|---|
| Cl.......... 13·98 | 13·72 |

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·6616 *g* Substanz verlor bei 100° C. 0·0655 *g*.

In 100 Theilen:

| | $C_{15}H_{11}NO.HCl + 1^1/_2H_2O$ |
|---|---|
| $H_2O$ ........9·95 | 9·49 |

Das salzsaure Salz gibt mit Platinchlorid eine sehr schwer lösliche Doppelverbindung, die sich beim Vermischen der heissen Lösungen der beiden Körper in Form langer, flacher, rothgelber Nadeln abscheidet. Sie schmilzt nicht, sondern zersetzt sich nach und nach, unter deutlicher Braunfärbung bei ungefähr 225° C. (uncorr.)

**Acetylverbindung.** $1^1/_2$ *g* des reinen Metaoxy-α-phenylchinolins wurden mit $1^1/_2$ *g* Natriumacetat und 15 *g* Essigsäureanhydrid zwei Stunden erhitzt, dann mit wenig Wasser versetzt und stehen gelassen. Dabei schied sich das Acetylproduct in kurzen, flachen, farblosen Nadeln ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt die Verbindung ein Haufwerk lockerer, glänzender Krystalle dar, welche bei 92° C. (uncorr.) schmilzen.

Die Analyse gab die erwarteten Zahlen:

0·2081 *g* im Exsiccator getrocknete Substanz gab 0·5931 *g* Kohlensäure und 0·091 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_{15}H_{10}NO.C_2H_3O$ |
|---|---|---|
| C | 77·73 | 77·64 |
| H | 4·85 | 4·94 |

Dieses Acetylproduct ist in Benzol, Chloroform, Äther und heissem Alkohol sehr leicht, schwerer aber in kaltem Alkohol löslich.

Um endlich die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln habe ich die Oxydation des

### Tetrahydrokörpers

durch schmelzendes Kali vorgenommen, eine Methode, welche Weidel[1] bei der Untersuchung der Condensationsproducte des Chinolins mit Anilin seinerzeit mit Erfolg angewendet hat.

Zur Herstellung der Hydrobase wurden 10 *g* des reinen Phenols in circa 250 *cm*³ 15% Salzsäure gelöst und durch mehrere Tage mit Zinn, welches in kleinen Portionen zugegeben wurde, auf dem Wasserbade erhitzt, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden war. Beim Abkühlen schied sich das Chlorhydrat der Base in farblosen Körnchen aus. Beim Eindampfen der Mutterlauge auf etwa 50 *cm*³ wurde noch eine erhebliche Menge desselben gewonnen. Dieses Salz habe ich, wie in der oben citirten Abhandlung angegeben ist, in Wasser suspendirt, mit Magnesiumcarbonat versetzt, und die dadurch in Freiheit gesetzte Base mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb sie als zäher Syrup, der, sobald der Äther vollständig verdunstet war, beim Reiben des Glasgefässes krystallinisch erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde der Krystallkuchen in heissem Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. Am Boden des Gefässes schieden sich ziemlich compacte Krystalle des Hydrokörpers ab, welche schwach gelblich-

[1] Monatshefte, 8, 134

braun gefärbt waren, während an den Glaswänden sich einzelne aus Körnchen bestehende Drusen ansetzten. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 113° C. (uncorr.) Er erhöht sich jedoch auf 113—115° C. (uncorr.), wenn die Base aus heisser Lösung in Chloroform durch langsames Abdunsten desselben in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wird.

Diese Hydrobase löst sich äusserst leicht in Äther, und leicht in Benzol, Eisessig und Chloroform. In Alkohol ist sie etwas weniger löslich, die Lösung wird durch Wasser gefällt.

Die Verbindung wurde mit folgendem Resultate der Analyse unterworfen:

1. 0·1973 *g* Substanz gaben 0·5785 *g* Kohlensäure und 0·1180 *g* Wasser.
2. 0·2705 *g* Substanz bei 750 *mm* Barometerstand und 17° C. 15·3 $cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $C_{15}H_{15}NO$ |
|---|---|---|---|
| C | 79·96 | — | 80·00 |
| H | 6·64 | — | 6·96 |
| N | — | 6·47 | 6·30 |

Eisenchlorid, sowie verdünnte Salpetersäure färbt die salzsaure Lösung der Base goldgelb bis braunroth.

Die **Salzsäure-Verbindung** habe ich aus der gereinigten Base gewonnen, indem ich diese in Alkohol löste und concentrirte Salzsäure zufügte. Nach einiger Zeit schied sich in farblosen Würfeln das Chlorhydrad aus. Es schmilzt, indem es sich lebhaft carminroth färbt, bei 187—188° (uncorr.).

Die Analyse ergab:

0·3971 *g* Substanz gaben 0·2062 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | | $C_{15}H_{15}NO.HCl$ |
|---|---|---|
| Cl | 12·84 | 13·54 |

Den gesammten Vorrath an der Hydrobase, nämlich 7 *g* habe ich der

**Oxydation durch schmelzendes Kali**

unterworfen. Es war zu erwarten, dass sie sich bei der Zersetzung ähnlich anderen hydrirten Körpern dieser Classe verhalten werde und der α-Kohlenstoff mit dem Oxyphenylrest eine Oxybenzoësäure bilden werde, wodurch Aufschluss über die Stellung der Hydroxylgruppe erlangt ist. Wenn diese Annahme richtig ist, so musste im Falle der Identität des Phenols mit dem von W. v. Miller und F. Kinkelin dargestellten, die Metaoxybenzoësäure entstehen. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Zu dem Zwecke habe ich die Hydrobase in zwei Portionen mit der zwanzigfachen Menge Ätzkali geschmolzen. Die Reaction tritt erst bei hoher Temperatur ein, wobei die Masse dunkelbraun wird, und es entweicht Wasser, dann Ammoniak und Wasserstoff. Das Schmelzen wurde so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Schwefelsäure nur mehr wenig humöse Substanzen abschied. Die in verdünnter Schwefelsäure gelöste Masse wurde mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Letzteren blieb ein brauner Syrup zurück, der bald krystallinisch erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde derselbe mit Wasser gelöst, mit Bleiacetat partiell gefällt, dann durch Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat mit Kohle entfärbt und bis auf etwa 2 $cm^3$ eingedampft. Nun schied sich beim Erkalten die Oxybenzoësäure in violettbraunen Krystallen aus, welche in Äther gelöst und neuerdings mit Kohle entfärbt wurden. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt die Säure in völlig weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 199·5° C. (uncorr.) Die Analyse gab Zahlen, die mit den für die Oxybenzoësäure berechneten vollkommen übereinstimmen.

0·1116 *g* Substanz lieferte 0·2489 *g* Kohlensäure und 0·0441 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_7H_6O_3$ |
|---|---|---|
| C | 60·83 | 60·88 |
| H | 4·39 | 4·35 |

Die Analyse, der Schmelzpunkt, sowie der Umstand, dass mit Eisenchlorid keine Färbung eintritt, die geringe Löslich-

keit in Wasser, die Löslichkeit in Äther, endlich die charakteristische Art des Krystallisirens beweisen die Identität meines Productes mit Metaoxybenzoësäure.

Die Bildung der Metaoxybenzoësäure aus dem Tetrahydrokörper, welchen ich aus dem beschriebenen Phenol gewonnen habe, beweist, dass dieses die Hydroxylgruppe in der Metastellung, beziehungsweise die Sulfosäure die Sulfogruppe in derselben Stellung im Phenylkern enthalten. Somit ist die aus dem α-Phenylchinolin gewonnene Sulfosäure als Chinolin-α-phenylmetasulfosäure zu bezeichnen.

Zum Schlusse mag noch erwähnt sein, dass bei den Versuchen, eine Monosulfosäure des α-Phenylchinolins herzustellen, durch Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure mit mehr Pyroschwefelsäure, als wie ich angegeben habe, höher sulfurirte Säuren resultirten, die sich von den monosubstituirten scharf durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser unterscheiden, worüber ich seinerzeit berichten werde.

---

## V. SITZUNG VOM 11. FEBRUAR 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus übersendet die Fortsetzung des von ihm herausgegebenen Werkes: »Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest.« Bd. IX, Heft III, 1891.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Ein einfaches Gesetz für die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten«, von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz.
2. »Die Bestimmung der geographischen Schiffsposition in dem sogenannten kritischen Falle«, von Herrn Eugen Gelcich, Director der k. k. nautischen Schule in Lussinpiccolo.
3. »Die Logarithmen complexer Zahlen in geometrischer Darstellung. Ein Beitrag zur algebraischen Analysis«, von Prof. Adalbert Breuer an der k. k. Staatsrealschule im III. Bezirke in Wien.
4. »Über die Theilbarkeit der Zahlen«, von Herrn Eduard Grohmann in Wien.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung: »Über die Beziehungen der Wirbel zu den Urwirbeln.«

Herr Prof. Dr. Karl Exner in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die polarisirende Wirkung der Lichtbeugung« (II. Mittheilung).

Herr J. Liznar, Adjunct an der Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht eine Abhandlung: »Über die Bestimmung der bei den Variationen des Erdmagnetismus auftretenden ablenkenden Kraft, nebst einem Beitrage zur eilfjährigen Periode des Erdmagnetismus.«

## VI. SITZUNG VOM 18. FEBRUAR 1892.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. I. Klemenčič: »Über eine Methode zur Bestimmung der elektromagnetischen Strahlung.«

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet folgende fünf Abhandlungen aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz:

1. »Zur Darstellung des Stickoxydes,« von F. Emich.
2. Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur,« von F. Emich.
3. »Über die Reaction zwischen Sauerstoff und Stickoxyd. Notiz zur Lehre von der chemischen Induction,« von F. Emich.
4. »Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd,« von F. Emich.
5. »Die Pikrinsäure als allgemeines Reagens für Guanidine,« von O. Prelinger.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Histologisch-experimentelle Untersuchungen über die Herkunft der chromatischen Substanz der Leukocyten und anderen cellulären Elemente,« von Prof. Dr. A. Obrzut an der k. k. böhmischen Universität in Prag.
2. »Über die allgemeinsten abwickelbaren Räume, ein Beitrag zur mehrdimensionalen Geometrie,« von Prof. Dr. A. Puchta an der k. k. Universität in Czernowitz.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. August v. Mojsisovics an der k. k. technischen Hochschule in Graz: »Über eine auffällige neue Varietät des *Acipenser ruthenus* L.«

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Anspach L., Le rôle de l'eau dans les cylindres à vapeur. Bruxelles, 1891; 8°.

---

# Zur Darstellung des Stickoxydes

von

**F. Emich.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Die Gewinnung von reinem Stickoxyd in Form eines gleichmässigen, länger andauernden Gasstromes ist bekanntlich mit Schwierigkeiten verbunden.

Bei der Einwirkung von Kupfer auf verdünnte Salpetersäure entsteht, wie man weiss, ein stickoxydulhältiges Gas.[1] Bunsen[2] empfiehlt, dasselbe behufs Reinigung von Eisenvitriollösung absorbiren zu lassen und beim Austreiben die zuerst und die zuletzt kommenden Antheile nicht zu verwenden. Schon daraus erhellt, dass auch das in der Eisensalzlösung enthaltene Gas nicht rein ist. Übrigens wissen wir, dass diese Stickoxydul merklich absorbirt[3] und dass der Eisenvitriol einen Theil des gelösten Stickoxydes zu Oxydul reducirt.[4]

Die Reinheit des aus Kaliumnitrat oder -Nitrit, Salzsäure und Ferrosulfat entstehenden Gases ist, so viel mir bekannt, durch keine genauen analytischen Daten erwiesen. Russell und Lapraik[5] geben nun an, dass es von Eisenvitriollösung vollkommen aufgenommen wird und Thiele[6] erwähnt gelegentlich

[1] Carius, Ann. der Chemie, **94**, 138.
[2] Gasometrische Methoden, II. Aufl., 95.
[3] Lunge, Berichte der D. chem. Ges., **14**, 2188.
[4] Cl. Winkler, Industriegase, 95.
[5] Journ. of the chem. Soc., 1877, II, 37.
[6] Ann. der Chemie, **253**, 246

der Beschreibung einer neuen Gasentwicklungs-Vorrichtung, dass solches Stickoxyd »ganz rein« sei, doch wird keine Analyse mitgetheilt.

Einen gleichmässigen, länger andauernden Gasstrom aus den gemischten Lösungen zu erhalten, ist ohne Anwendung eines besonderen Apparates gewiss ebenso schwer, wie bei Benützung der Ferrosalz-Stickoxyd-Auflösung.

Aus diesen und anderen Gründen habe ich versucht, ob sich nicht auf die bekannte Einwirkung von Quecksilber auf salpetrigsäurehältige Schwefelsäure[1] eine brauchbare Methode der Stickoxydgewinnung gründen liesse.

Es ist bekannt, dass beim Zusammenbringen der erwähnten Reagentien der Gesammtstickstoff der salpetrigen Säure als ein Gas entbunden wird, von den man annehmen muss, dass es bis zu einem gewissen Grade reines Stickoxyd sei, wenigstens folgt dies indirect aus den Beleganalysen von Crum und Lunge (welchen Autoren es vor Allem um die Bestimmung der salpetrigen Säure zu thun war). Um das bei der erwähnten Reaction frei werdende Gas in grösserer Menge zu gewinnen, verfuhr ich folgendermassen:

Ein Erlenmeyer-Kölbchen von $^1/_4$ bis 1 *l* Inhalt mit eingeschliffenem Stöpsel, Hahntrichter und Gasentbindungsrohr (nach Art der Drechsel'schen Waschflaschen) wird bis auf einige Cubikcentimeter mit reiner (eventuell auch roher) Schwefelsäure gefüllt, welcher etwa zwei Gewichtsprocente Natriumnitrit zugesetzt worden sind.

Durch das Trichterrohr giesst man so viel Quecksilber, dass der Boden eben bedeckt ist. Sofort entsteht eine gleichmässige, ruhige, mehrere Stunden andauernde Entwicklung von einem Stickoxyd, welches bis auf Spuren von Salpetrigsäure-Anhydrid, die sich aus der angewandten Säure verflüchtigen und mittelst eines Kaliröhrchens wegzubringen sind, rein ist. Wenn nach etwa einer Stunde die Entwicklung träger wird, kann man sie durch Schwenken des Kölbchens leicht

[1] W. Crum, Ann. der Chemie, **62**, 233; Frankland und Armstrong, Fresen. Zeitschr. f. a. Ch. **8**, 496; Lunge, Ber. der D. chem. Ges. **11**, 436.

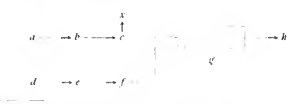
beschleunigen. Selbstverständlich hängt die Schnelligkeit des Gasstromes vor Allem von der Grösse der Quecksilberoberfläche ab. Verkleinert man dieselbe entsprechend, so lässt sich ein ganz langsamer, dafür aber sehr lang andauernder Strom erzielen.

Die bei der Reaction noch auftretenden Erscheinungen: Blaufärbung der Schwefelsäure und Bildung eines sandigen schweren Quecksilbersalzes, sind bekannt.

Salpetersäurehältige Schwefelsäure anzuwenden, empfiehlt sich nicht, weil die Gasentwicklung zu langsam erfolgt.

Um die Reinheit des Stickoxydes zu prüfen, habe ich natürlich zuerst sein Verhalten zu Absorptionsmitteln untersucht. Eisenvitriollösung nimmt, wie schon Crum angibt, sozusagen alles auf; beispielsweise hinterliessen 40 $cm^3$ Gas ein Bläschen von etwa 0·1 $cm^3$ oder 0·3%. Dass hierin aber noch kein Beweis für die Abwesenheit geringer Mengen von Stickoxydul liegen kann, ist schon oben angedeutet worden; das Gas musste also analysirt werden.

Wenn man sich nach einer zu diesem Zwecke geeigneten Methode umsieht, so bleibt bei Umgehung von Jollys Kupfereudiometer,[1] welcher gewiss treffliche, aber complicirte Apparat mir nicht zur Verfügung steht, nur die Anwendung jenes Principes übrig, welches von Dumas und Boussingault zur Luftanalyse und von Hasenbach in Kolbe's Laboratorium bei der Untersuchung der höheren Oxyde des Stickstoffes verwerthet worden ist: Das Gas wird über glühendes Kupfer geleitet, von diesem die Gewichtszunahme bestimmt und der gebildete Stickstoff gemessen. Die Anordnung meines Apparates ist aus folgendem Schema ersichtlich.




[1] Wiedemann's Annalen. Neue Folge, 6, 520.

*a* Stickoxydentwickler.
*b* U-Rohr mit Ätzkali.
*c* Dreiweghahn.
*d* Kohlensäure-Entwickler (Kipp).
*e* Waschflasche.
*f* Glashahn.
*g* Verbrennungsrohr, mit Kupferdrahtnetz beschickt u. gewogen.
*h* Messcylinder, mit Lauge gefüllt.

Selbstverständlich wird zuerst ein Kohlensäurestrom durch das System geleitet und das Stickoxyd unterdessen bei $x$ austreten gelassen. Wenn die Luft vollends verdrängt ist und die Spirale glüht, wird die Kohlendioxydzufuhr abgebrochen und der Dreiweghahn so gestellt, dass das Stickoxyd das Kupfer passiren muss. Haben sich nach einigen Stunden 500—1000 $cm^3$ Stickstoff im Messrohr angesammelt, so wird wieder Kohlensäure durchströmen gelassen und endlich das den Kupferdraht enthaltende Rohr — nach Verdrängung der Kohlensäure mittelst Luft — gewogen. Die Kupferrolle ist von der bei Elementaranalysen üblichen Gestalt und Grösse. Zur möglichsten Vertreibung des occludirten Wasserstoffs wird sie nach der Reduction stets andauernd im Kohlendioxydstrom ausgeglüht.

Die Reduction des Stickoxydes durch das glühende Kupfer erfolgt ausserordentlich leicht und ist von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet; das Metall erglüht an der Stelle, wo die Einwirkung stattfindet, oft lebhaft.

(Ich bemerke, dass das Kupfer hiebei quantitativ in Oxydul übergeht; Näheres soll in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.)

Zur Prüfung des Apparates wurde damit eine Luftanalyse vorgenommen; dieselbe ergab 23·0 Gewichtsprocente Sauerstoff.

Die mit dem Stickoxyd aus Natriumnitrit + Schwefelsäure + Quecksilber unternommenen Analysen führten zu folgenden Resultaten ($p$ = Gewichtszunahme des Kupfers, $v$ = Volum des feuchten Stickstoffs):

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. $p = 0·6745\,g$; | $v = 531\,cm^3$; | $t = 18°$; | $b = 733\,mm.$ |
| 2. $p = 0·6822$ | $v = 552$ | $t = 21$ | $b = 726$ |
| | $v = 548$ | $t = 20·5$ | $b = 729$ |
| 3. $p = 1·1226$ | $v = 903$ | $t = 21$ | $b = 729·3$ |
| | $v = 911$ | $t = 23$ | $b = 730.$ |

In Procenten:

| | Berechnet | Gefunden 1. | 2. | 3. | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| N........ | 46·75 | 46·65 | 46·72 | 46·86 | 46·74 |
| O........ | 53·25 | 53·35 | 53·28 | 53·14 | 53·26 |

Man erkennt, dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen vollkommener ist, als es die Mängel der Methode erwarten liessen. Jedenfalls war also das angewandte Stickoxyd sehr rein.

# Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur

von

**F. Emich.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

Über die Veränderungen, die das Stickoxyd bei höherer Temperatur erleidet, liegen nicht viele Angaben vor. Nach Gay-Lussac[1] entstehen beim Leiten über glühendes Platin Stickstoff und Salpetrigsäureanhydrid. Berthelot[2] gibt an, dass die Zerlegung bei 520° beginne; es entstehen hiebei Stickstoff, Sauerstoff und Tetroxyd, und das Volumen soll sich um ein Viertel vermehren. (Auf die Unmöglichkeit, eine solche Volumsänderung erklären zu können, hat A. Wagner[3] hingewiesen.) In ähnlicher Art erfolge die Zerlegung bei Anwendung eines Funkenstromes, nur gelinge es hiebei nicht, das ganze Stickoxyd derart zu zersetzen, dass schliesslich ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Tetroxyd vorliege.

Eine Angabe über die Temperatur, bei welcher eine totale Spaltung in Stickstoff und Sauerstoff erfolgen würde, habe ich nirgends finden können.

Von dem Gedanken ausgehend, dass man das Stickoxyd am einfachsten der gasometrischen Analyse zugänglich machen könnte, wenn diese vollständige Spaltung gelänge, habe ich versucht, dieselbe durch hohe Temperatur allein und durch Leiten über glühendes Silber zu bewerkstelligen. Dabei hat sich ergeben, dass die aus dem Gas entstehenden höheren Oxyde

[1] Gmelin-Kraut's Handbuch, 1. 2, 452.

[2] Compt. rend., 77, 1448; Chemisches Centralblatt, 1874, 82.

[3] Zeitschrift für analytische Chemie, 21. 380.



des Nitrogens eine in Rücksicht auf ihre bedeutende negative Bildungswärme ganz unerwartete Beständigkeit zeigen: nur durch Anwendung einer Temperatur, die dem Schmelzpunkt des Platins nahe liegt, gelingt die gedachte völlige Zersetzung.

Im Folgenden sollen die Einzelheiten der Versuche beschrieben werden. Das Stickoxyd ist immer durch Einwirkung von Schwefelsäure + Natriumnitrit auf Quecksilber dargestellt worden.

### 1. Verhalten des Stickoxydes beim Leiten durch glühende Porzellan- und Platinröhren.

Es kamen zur Anwendung:

1. Eine Porzellanröhre von 9 *mm* Durchmesser, in welcher ein 40 *cm* langes Stück mit Porzellansand gefüllt war. Sie wurde im Fletcher'schen Röhrenofen der höchst möglichsten Temperatur ausgesetzt.

2. Ein Platinröhrchen von etwa 5 *mm* Durchmesser und 20 *cm* Länge, in dem ein 10 *cm* langer Theil mit Platinschnitzeln angestopft war. Das Röhrchen wurde mit Hilfe eines modificirten kleinen Fletcherofens, in dem ein Stückchen Gusseisen mit Leichtigkeit, eine dicke Stahlnadel eben noch schmolzen zum Weissglühen gebracht. Seine Enden kühlte man mittelst Schlangenröhrchen, die kaltes Wasser enthielten, derart, dass Verbindungen mit Kork, beziehungsweise Kautschuk, anwendbar waren.

Das Resultat beim Durchleiten von Stickoxyd war in beiden Fällen ziemlich dasselbe: das aus dem glühenden Rohr kommende Gas hatte eine braune Farbe. Beim zweiten Versuch setzte es Wassertröpfchen ab, über deren Abkunft man mit Rücksicht auf die Durchlässigkeit des glühenden Platins für Gase wohl nicht im Zweifel sein konnte.

### 2. Verhalten des Stickoxydes beim Leiten über glühendes Silber.

Nach Calberla[1] zerlegt »hellroth glühendes Silber das Stickoxyd vollständig«. Die Versuche hat dieser Autor in der

[1] Journal für praktische Chemie, **104**, 232.

Art angestellt, dass er über eine 20 *cm* lange Schichte von glühendem Tressensilber einen stickstofftetroxydhältigen Gasstrom schickte, der durch Leiten von Luft über erhitztes Bleinitrat erhalten worden war. Nach dem Passiren des Silbers gelangte das Gas in Lackmuslösung oder titrirte Lauge.

Aus dem Angegebenen erhellt, dass Calberla den am Schlusse seiner Abhandlung ausgesprochenen, oben citirten Satz gar nicht zu beweisen versucht hat, denn mit Stickoxyd wurde anscheinend kein einziger Versuch gemacht. Da es ihm übrigens nur um die Anwendung des Silbers bei der Elementaranalyse zu thun war, so wäre dies, die Richtigkeit der Angabe vorausgesetzt, wohl nicht von Belang.

Es scheint indess, dass man gegen diese bekanntlich von Stein[1] erdachte Benützung des Silbers bei der Verbrennung stickstoffhältiger Körper im Allgemeinen ein gewisses Misstrauen gelegt hat. Ich finde dieselbe nur selten von competenter Seite empfohlen. Ritthausen[2] führt an, dass »die Zerlegung der Stickoxyde bei Anwendung von Silber vollständig erreicht werde«, und J. M. Eder[3] hält bei Stickstoffbestimmungen in der Nitrocellulose die Anwendung von met. Silber für »besser« wie die von Kupfer, allerdings ohne analytische Belege anzuführen. Beilstein's Handbuch und Vortmann's »Analyse organischer Körper« erwähnen die Verwerthung von Silber zum gedachten Zwecke nicht und Fresenius theilt in seiner quantitativen Analyse nur Stein's und Calberla's Angaben mit.

Mir war es zunächst um die glatte Zerlegung des reinen Stickoxydes zu thun; als diese nicht glückte, fand ich Veranlassung, Calberla's Versuche zu wiederholen. Dabei bin ich zu wesentlich anderen Resultaten gelangt.

Das Silber kam im gefällten Zustande und als »Tressensilber« (Draht aus Feinsilber von circa 0·1 *mm* Diameter, zu kleinen Spiralen gewunden) zur Anwendung, letzteres im gewöhnlichen Verbrennungsrohr in 20 *cm* langer Schichte. Die Temperatur

---

[1] Zeitschrift für analytische Chemie, **8**, 83.

[2] Ebenda, **18**, 602.

[3] Berliner Berichte, **13**, 172.

war, wo sonst nichts bemerkt wird, die höchste, welche man im Glaser'schen Verbrennungsofen bei offenen Hähnen und rauschenden Flammen erzielen kann, also jedenfalls auch die höchste, welche (schon mit Rücksicht auf das Glas) bei Elementaranalysen in Betracht kommen kann. Trotzdem ist es mir nie gelungen, einen von Oxyden des Stickstoffs freien Gasstrom zu erzielen, sei es, dass reines oder verdünntes Stickoxyd, sei es, dass Tetroxyd + Luft über das glühende Metall geleitet wurde.

Erster Versuch. Stickoxyd wird in sehr langsamem Strome über eine 10 *cm* lange Schichte von gefälltem Silber geleitet, das sich in einer Verbrennungsröhre befindet. Dieselbe wird durch eine Gebläseflamme und einen grossen Bunsenbrenner bis zum Erweichen des Glases erhitzt: der austretende Gasstrom ist gelb.

Zweiter Versuch. Stickoxyd, welches über das oben erwähnte Tressensilber geleitet wird, ist nach dem Passiren desselben fast farblos und bildet bei Luftzutritt braune Wolken. Also keine Spur von einer »vollständigen Zerlegung«!

Dritter Versuch. Stickoxyd, das mit dem vier- bis achtzehnfachen Volumen Kohlendioxyd verdünnt ist, wird durch das Rohr mit dem Tressensilber geleitet. Die Anordnung des Apparates versinnlicht folgendes Schema:




*a* Kohlensäureentwickler.
*c* Stickoxydentwickler.
*b*, *d* Glashähne.
*e* Schwefelsäurewaschflasche.
*f* Kaliglasrohr mit dem Tressensilber.
*g* Quecksilberventil.
*h* Waschflasche mit Lauge
*i* Kolben, in welchem das von *h* kommende Gas mit Luft gemengt wird.

Durch Zählen der in *e* kommenden Blasen ergibt sich annähernd das Mischungsverhältniss zwischen Kohlensäure und Stickoxyd. Vom letzteren passiren etwa acht Blasen per Minute die Schwefelsäure, von der ersteren werden zunächst 4—5-, dann 10—12-, endlich 17—18 mal so viele zutreten gelassen. Das Resultat bleibt dasselbe: in *i* sind stets braune Dämpfe zu sehen.

Vierter Versuch. Zur Anwendung gelangt Stickoxyd, das mit dem 100- bis 150 fachen Volumen Kohlensäure verdünnt wird. Der Apparat ist wie beim vorigen Versuch, jedoch mit folgenden kleinen Modificationen zusammengestellt: bei $\alpha$ lässt ein Quecksilberventil den Überschuss vom Stickoxyd entweichen, und an Stelle des Mischgefässes *i* befindet sich ein mit Jodkaliumstärkelösung beschicktes Absorptionskölbchen. Bei $\beta$ wird dem Gasstrom Luft zugemischt. Vom Kohlendioxyd kommen fünf Blasen in der Secunde, auf 100—150 Blasen desselben eine Blase Stickoxyd. Ergebniss: In kurzer Zeit wird die Jodkaliumstärke blau.

Fünfter und sechster Versuch. (Genau nach Calberla, jedoch mit Anwendung von Jodkaliumstärke als Indicator.)

Schema des Apparates:

Luftgasometer → Waschflasche → Verbrennungsrohr → Absorptionskölbchen.

Im Verbrennungsrohr befindet sich nächst der Eintrittsstelle des Luftstromes ein Schiffchen mit Bleinitrat, dann folgt ein Asbestpfropf, endlich die Tressensilberschichte.

*a)* Versuch mit 0·5 *mg* Bleinitrat; zwei Luftblasen in der Secunde; deutliche Blaufärbung der Stärke.

*b)* Versuch mit 0·1 *mg* Bleinitrat (entsprechend 0·018 *mg* Stickoxyd): zwei Luftblasen per Secunde: Bildung eines blauen Ringes an der Eintrittsstelle des Gasstromes ins Reagens.

Dass vor dem Erhitzen des Bleisalzes durch längere Zeit ein Luftstrom über das glühende Silber geleitet wurde, der natürlich die Jodkaliumstärke nicht veränderte, versteht sich von selbst, ebenso dass das Erhitzen vom salpetersauren Blei nur ganz allmälig geschah.

Nach dem Auseinandergesetzten erscheint es mir fraglich, ob das glühende Silber überhaupt eine specifische Wirkung auf die Stickoxyde ausübt. Darüber müssten noch besondere Versuche angestellt werden.

Die Consequenzen für die Praxis der Elementaranalyse ergeben sich aus dem Gesagten von selbst.

### 3. Verhalten des Stickoxydes in Berührung mit elektrisch glühenden Spiralen anderer Edelmetalle.

Um das Stickoxyd endlich den höchsten überhaupt erreichbaren Temperaturen aussetzen zu können, schloss man es in Glasröhren ein, in welchen sich galvanisch erhitzbare Drähte befanden; Gestalt und Grösse der Röhren versinnlicht folgende Skizze:

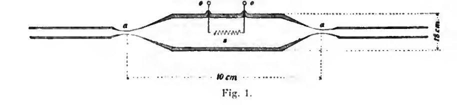



Fig. 1.

Diese Röhren werden zum Versuch vorbereitet, indem man einen mindestens zwei Stunden andauernden Strom von reinem Stickoxyd hindurchleitet und dann bei *a* abschmilzt. Die Dimensionen der Spirale *s* waren: Länge des Drahtes 10 *cm*, Dicke 0·3 *mm*, Anzahl der Windungen 7—8. Als Material wurde erst gewöhnliches Platin, später versuchsweise auch »reinstes« Platin (von Heräus), ferner Platin-Iridium, Platin-Rhodium, endlich auch Palladium benützt. Um die Spirale zu erhitzen, werden die Ösen *o* mit den Polen einer kleinen Dynamomaschine verbunden. Die Stromstärke (es genügen 30—40 Volt-Ampère) wird derart regulirt, dass der Draht blendend weisses Licht ausstrahlt, also eine Temperatur besitzt, welche nicht weit vom Schmelzpunkt des Platins entfernt ist. Dabei erweichen die Spiralen derart, dass sie sich infolge ihres Gewichtes meist mehr oder weniger deformiren, namentlich wenn sie nicht genau vertical gestellt sind. (Dass sie häufig bei zufällig eingetretener kleiner Zunahme

der Stromstärke vorzeitig abschmelzen, braucht kaum erwähnt zu werden.)

Sobald die Spirale glüht, wird der Inhalt des Rohres in kurzer Zeit braun, nach 2—3 Stunden nimmt die Intensität der Farbe ab, und nach etwa einem halben Tage erscheint das Gas wieder farblos. Dies beweist, dass unter den angegebenen Verhältnissen eine vollständige Zerlegung des Stickoxydes gelingt.

Auf dieses Verhalten liesse sich ein Verfahren zur gasometrischen Analyse des Stickoxydes gründen, wenn beim Glühen der Spiralen nicht eine Erscheinung auftreten würde, welche ein solches Bestreben ganz unrealisirbar macht: es ist dies die Zerstäubung des Platins und seiner Stellvertreter. Schon nach wenigen Stunden sind einzelne Theile des Rohres, namentlich jene, die sich in der Nähe der Spirale befinden, mit einem schwarzen Spiegel bedeckt, der sich mitunter in Form eigenthümlicher Curven an die Innenwand anlegt. Gegen Ende des Versuches ist der Überzug so dicht, dass man oft Mühe hat, sich über die Farbe des Gases zu orientiren.

Natürlich war zu erwarten, dass das zerstäubende Metall Sauerstoff, Stickstoff und dessen Oxyde derart absorbiren würde, dass man aus der Zusammensetzung des Übrigbleibenden kaum einen Schluss auf die des ursprünglichen Gases zu ziehen berechtigt wäre. Versuche, welche zur Entscheidung der Frage mit Luft angestellt wurden, haben jene Vermuthung bestätigt. Beispielsweise wird eine der Röhren mit chlorcalciumtrockener Luft gefüllt und die Spirale acht Stunden in heftigem Glühen erhalten: Sauerstoffgehalt der Luft nun (nach eudiometrischer Analyse): 18·9% statt 20·87; Gewichtsverlust der Spirale = zerstäubtes Platin 3·5 *mg* oder 2% vom Gewicht des Drahtes. Ein andermal, wobei die Spirale nach fünfstündigem Glühen abgeschmolzen war, fand man 19·2% Sauerstoff und 3·3 *mg* Gewichtsverlust.

Diese Erscheinungen änderten sich nicht, als man an Stelle des gewöhnlichen Platindrahtes solchen aus »reinstem« Platin nahm, um dem Einwand auszuweichen, es sei der Sauerstoffgehalt der eingeschlossenen Luft möglicherweise durch Verunreinigungen des Metalls vermindert worden. Auch die oben

erwähnten Legierungen des Platins verhielten sich nicht anders wie dieses selbst. Die Zerstäubung scheint im Stickoxyd intensiver zu sein, wie in der Luft.

Mit dem Angegebenen stehen die Daten in Einklang, die bei der Analyse von dem aus Stickoxyd erhaltenen Sauerstoff-Stickstoffgemisch gewonnen worden sind: der Sauerstoffgehalt war immer kleiner, als die Rechnung für reines Stickoxyd verlangt. Beispielsweise wurden 47·4, 47·7 und 46·7 Volumenpercente statt 50% gefunden.

Versuche mit glühendem Palladiumdraht, welcher nach Cl. Winkler Stickoxydul leicht zerlegt,[1] ergaben keine besseren Resultate. In dem oben beschriebenen Apparate zeigte die Spirale auch die Erscheinung des Zerstäubens, die das Resultat hier in noch höherem Masse beeinflussen musste. Als man die von Winkler für die Zersetzung von Lustgas empfohlene Capillare[2] anwandte, erschien das Stickoxyd nach einmaligem Passiren des Röhrchens noch braun, obwohl die Stromstärke derart war, dass eine kleine Steigerung derselben das Abschmelzen des Drahtes zur Folge hatte. Ein mehrmaliges Hin- und Hersenden einer und derselben Gasmenge (wie es Winkler beim Stickoxydul anräth) ist in unserem Falle natürlich ausgeschlossen, weil wir keine Sperrflüssigkeit haben, welche Salpetrigsäureanhydrid vollkommen intact liesse.

---

[1] Anleitung zur Untersuchung der Industriegase, II, 427.

[2] Daselbst, II, 260.

# Über die Reaction zwischen Sauerstoff und Stickoxyd. Notiz zur Lehre von der chemischen Induction

von

**F. Emich.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Schon wiederholt ist darauf hingewiesen worden, dass zum Einleiten der Reaction zwischen zwei Körpern manchmal die Gegenwart eines dritten erforderlich ist. Reine Körper verhalten sich dem entsprechend oft ganz anders als unreine.

Bunsen und Roscoë nennen in ihrer classischen Untersuchung über die Wirkung des Lichtes auf das Chlorknallgas bekanntlich jeden Act, durch welchen der Zustand einer grösseren Verbindungsfähigkeit zwischen zwei Körpern hergestellt wird, »chemische Induction.« Später hat sich Kessler mit dem Gegenstand beschäftigt, indem er einige einschlägige Processe von allgemeinen Gesichtspunkten betrachtete.[1]

Obwohl die hieher gehörigen Erscheinungen gewiss zum Theil von sehr verschiedenen Ursachen abhängig sind, möchte ich doch einige Fälle zusammenstellen, welche die Richtigkeit des eingangs Gesagten darthun.

Es soll vor Allem an die zahlreichen Beobachtungen von Traube erinnert werden, welcher u. A. lehrte, dass sich Blei, Zink, Palladiumwasserstoff, Natrium und Kupfer im trockenen

[1] Poggendorff's Annalen, **195** (1863) 218.

Zustande nicht oxydiren und dass wasserfreies Kohlenoxyd im trockenen Sauerstoff nicht brennt. Gelegentlich bemerkt er sogar: »Kein Körper vermag bei gewöhnlicher Temperatur auf Sauerstoff zu wirken.«[1]

Einige andere Beispiele: Trockenes Chlor wirkt nicht auf gewisse Metalle,[2] Schwefelwasserstoff nicht auf Schwefeldioxyd bei Abwesenheit von Wasser,[3] reine Salpetersäure reagirt nicht mit Schwefelwasserstoff.[4] Stickoxyd und Schwefligsäureanhydrid sind nach einer Angabe im trockenen Zustande ohne Wirkung auf einander.[5] Reine und unreine schweflige Säure verhalten sich zu chlorsaurem Silber u. s. w. ganz verschieden,[6] flüssiger Chlorwasserstoff ist weniger reactionsfähig wie Salzsäure,[7] trockenes Fluorwasserstoffgas ist ohne Wirkung auf Glas,[8] Oxalsäure und Wasserstoffsuperoxyd reagiren nicht auf Permanganat bei Abwesenheit von Manganoxydulsalz.[9] Reiner Thioharnstoff lässt sich schwer mit Quecksilberoxyd entschwefeln.[10]

Wenn wir, abgesehen von diesen zum Theil aufs Gerathewohl herausgegriffenen Beispielen noch auf die zahllosen Reactionen mit Sauerstoff- und Halogen-»Überträgern« verweisen, so erscheint wohl der Wunsch gerechtfertigt, es sollte womöglich jede chemische Reaction einmal mit sorgfältigst gereinigten Substanzen versucht werden.

Das Resultat eines solchen Experimentes mag wie immer ausfallen, es bleibt selbst dann werthvoll, wenn die Versuchs-

---

[1] Ber. der D. chem. Ges., 18, 1881.

[2] Kreussler, Ber. der D. chem. Ges., 1891, 3947.

[3] Cluzel, W. Schmid, Gmelin-Kraut's Handbuch, 1. 2. 219.

[4] Kemper, detto.

[5] Leconte, Gmelin-Kraut's Handbuch, 1. 2. 453. Eine gegentheilige Angabe rührt von Thomson her.

[6] Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen, 67.

[7] Gmelin-Kraut's Handbuch, 1. 2. 380.

[8] Gmelin-Kraut's Handbuch, 1. 2. 434.

[9] Harcourt, Jahresbericht für Chemie, 1864, 9. R. Engel, Ber. der D. chem. Ges., 1891, Ref. 621. Kessler, Pogg. Ann., 195, 227 (1863).

[10] Traube, Ber. der D. chem. Ges., 18, 461.

bedingungen auch nur **eine** bestimmte Verunreinigung mit Sicherheit ausschliessen.[1]

Von diesem Gesichtspunkte aus und mit Rücksicht auf den obcitirten Ausspruch **Traube**'s habe ich untersucht, ob Stickoxyd und Sauerstoff aufeinander reagiren, wenn sie vollkommen getrocknet und von höheren Oxyden des Stickstoffes frei sind. Es wäre ja denkbar, dass sowohl Wasser wie Stickstofftetroxyd oder Salpetersäure »inducirend« auf das Gemisch $NO + O$ wirken.

## Versuche.

1. Stickoxyd wird aus Eisensulfat + Kaliumnitrat + Salzsäure entwickelt, mit Wasser, Natronkalk und concentrirter Schwefelsäure gereinigt und längere Zeit durch ein dünnwandiges, Phosphorpentoxyd enthaltendes Glasrohr geleitet, das an beiden Enden entsprechend verjüngt ist. Nach dem Zuschmelzen bringt man dasselbe in ein weites, starkwandiges Rohr, welches ebenfalls mit Phosphorsäureanhydrid beschickt ist und dann wie das erste Röhrchen ausgezogen wird. Auch das weite Rohr wird nach dem Füllen mit Sauerstoff (aus Kaliumchlorat) zugeschmolzen.

Der so zusammengestellte Apparat kommt auf 8 Stunden in den Schiessofen, dessen Thermometer 125° zeigt, damit an den Wänden adhärirendes Wasser sicher ausgetrieben wird und bleibt dann noch vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird eine Spitze des inneren Rohres durch Schütteln abgebrochen: **sofort tritt Bräunung ein.**

2. Die Gase bleiben in einem ebenso adjustirten Apparatchen zehn Tage mit möglichst wasserfreiem Ätzkali in Berührung. Nach dem Zertrümmern des Innenrohres erfolgt **augenblickliche Braunfärbung.**

Diese (selbstverständlich wiederholt mit demselben Erfolge angestellten) Versuche zeigen, **dass Stickoxyd**

[1] Seit längerer Zeit beabsichtige ich in dieser Hinsicht u. A. auch das Chlorknallgas zu untersuchen; es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass es im absolut trockenen Zustande nicht lichtempfindlich ist.

und Sauerstoff auch dann aufeinander reagiren, wenn sie vorher andauernd mit Ätzkali oder Phosphorpentoxyd behandelt worden sind.

Traube's Satz: »Kein Körper vermag sich im trockenen Zustande direct mit Sauerstoff zu verbinden« findet mithin auf Stickoxyd nicht Anwendung.

---

# Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Nach einer Angabe von Gay-Lussac[1] soll beim Stehenlassen von Stickoxyd über Kalilauge im Laufe eines Vierteljahres eine Volumsverminderung auf 25 Procent und völlige Umwandlung in Stickoxydul erfolgen. Ausserdem entstehe Nitrit, welches sich in Krystallen abscheide. Darnach würde die Umsetzung genau im Sinne der Gleichung:

$$4NO+2KOH = N_2O+H_2O+2KNO_2$$

stattfinden.

Russell und Lapraik[2] haben Gay-Lussac's Versuch wiederholt, die Einwirkung jedoch 11 bis 12 Monate lang vor sich gehen lassen. Die Contraction war in zwei Versuchen etwas grösser als 75%, eine Analyse des entstandenen Gases ist nicht angegeben. Die genannten Forscher haben auch Versuche unter Anwendung höherer Temperatur gemacht, aber auch hiebei mussten die in Rede stehenden Körper sehr lange in Berührung bleiben, z. B. wurde einmal 14 Tage auf 100° erhitzt und dann noch monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Trotzdem war die Einwirkung keine voll-

---

[1] Gmelin-Kraut's Handbuch, **1**, **2**, 454.

[2] Journ. of the chem. Soc., 1877, II, 37.

ständige, denn das analysirte Product enthielt etwa $1^1/_2$ bis $2^1/_2$% Stickoxyd; ausser diesem wurden darin gefunden:

6·5—15·1% Stickstoff und
82·3—92·0% Stickoxydul.

Unter den bisher geübten Bedingungen reagiren also Stickoxyd und Ätzkali langsam, beziehungsweise unvollständig aufeinander. Da zu erwarten war, dass man bei Anwendung höherer Temperatur oder festen Ätzkalis eine raschere Einwirkung erzielen können würde, habe ich in dieser Richtung Versuche unternommen. Veranlassung hiezu bot nebenbei der Wunsch, zu erfahren, wesshalb Russell und Lapraik bei ihren Versuchen so wechselnde Mengen von Stickoxydul erhalten hatten. Übrigens schien mir ein erneuertes Studium der Reaction schon desshalb wünschenswerth, weil die in Rede stehenden Autoren ihr Stickoxydul meist nur durch Absorption mit Alkohol, also auf einem Wege ermittelt hatten, der nicht die Genauigkeit einer eudiometrischen Analyse aufweisen kann.

Von den erwähnten Wünschen hat sich nur der eine realisiren lassen. Schon bei den Vorversuchen fand man, dass festes Ätzkali auf Stickoxyd ausserordentlich leicht einwirkt. Dagegen ist es leider nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, von denen der Stickoxydulgehalt des Einwirkungsproductes abhängt. Selbst wenn unter scheinbar ganz gleichen Umständen gearbeitet wurde, schwankte derselbe zwischen etwa 83 und 92 Procenten. Auch höhere und niedrigere Werthe wurden erhalten.

—

Wir wenden uns zur Besprechung der Versuchsdetails.

Das Ätzkali, welches zur Verwendung kam, war theils gewöhnliches reines (»alkoh. dep.« von Trommsdorff), theils solches, das unmittelbar vor dem Gebrauche im Silbertiegel bei Rothgluht geschmolzen worden war. Dieses letztere wird im Folgenden kurz als »wasserfreies« Ätzkali bezeichnet. Es

ist, wie bekannt, nicht rein, sondern enthält Silber und Kaliumhyperoxyd.[1]

### Einwirkungstemperatur.

Zur Ermittlung der Temperatur, bei der eine lebhaftere Einwirkung von Kali auf Stickoxyd stattfindet, werden die beiden Körper — Ätzkali »wasserfrei« — in einem Einschlussröhrchen im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 112—113° tritt die Reaction ein, welche sich durch reichliche Bildung von Gasblasen an der Kalioberfläche zu erkennen gibt. Infolge des chemisch entstandenen Wassers verschmiert sich das Stängelchen an der Rohrwand.

### Weitere Versuche.

1. Anwendung von »wasserfreiem« Ätzkali.

Um die Grösse der Contraction zu bestimmen, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen die Einwirkung etwa bei der Temperatur des siedenden Amylalkohols vor sich ging.

Stickoxyd aus Quecksilber + Natriumnitrit + Schwefelsäure wird im Quecksilbergasometer aufgefangen und von hier in ein Absorptionsrohr geleitet, das sich vorläufig in der Bunsen'schen Eudiometerwanne befindet. Nach dem Ablesen von Volumen, Temperatur u. s. w. kommt dasselbe in ein weites Glasrohr, welches in der bei Hofmann's Dampfdichtebestimmung üblichen Weise als Dampfmantel zu dienen hat und so adjustirt ist, dass der condensirende Amylalkohol immer wieder ins Kochgefäss zurückfliesst. Ein im Dampf befindliches Thermometer zeigt 125°.

Bringt man nun eine am Platindraht befindliche Kugel »wasserfreien« Ätzkalis in das Stickoxyd, so sieht man in kurzer Zeit eine Contraction eintreten, die nach etwa zwei Stunden nicht mehr zunimmt. Zur Sicherheit bleibt der Apparat noch eine Stunde in Gang. Nach dem Abkühlen lasse ich die Kalikugel noch 12 Stunden im Absorptionsrohr, bringe dieses dann wieder in die Quecksilberwanne, und ermittle die zur

[1] Meunier, J. f. pr. Ch., 98, 221.

Volumsreduction erforderlichen Daten. Schliesslich gelangt das zurückgebliebene Gas ins Eudiometer und wird durch Verpuffung mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasserstoff auf seinen Stickoxydulgehalt geprüft.

Von mehreren in dieser Art mit Stickoxyd von einer Darstellung durchgeführten Versuchen sei folgender als Beispiel mitgetheilt:

| | $p$ | $v$ | $t$ | $v_1$ [1] |
|---|---|---|---|---|
| Trockenes Stickoxyd angewandt | 675·6 *mm* | 168·9 | 15·6 | 107·95 |
| Gas nach Einwirkung von KOH | 562·1 | 48·0 | 15·9 | 25·50 |
| Contraction | | | | 82·45 |
| | | | oder | 76·5 % |

Analyse des entstandenen Gases:

| | $p$ | $v$ | $t$ | $v_1$ [1] |
|---|---|---|---|---|
| Feuchtes Gas | 261·4 *mm* | 125·5 | 16·2 | 30·97 |
| Nach Zulassung von Wasserstoff | 364·6 | 234·6 | 16·2 | 80·75 |
| Nach der Explosion [2] | 310·3 | 176·8 | 16·5 | 51·74 |
| Contraction | | | | 29·01. |

Dem entspricht die Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Stickoxydul | 93·7 %. |
| Stickstoff | 6·3 %. |

Andere Versuche ergaben:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Contraction | 77·3, | 78·1, | 75·7, | 77·1, | 77·3, | 77·9 % |
| Stickoxydul | nicht bestimmt | | | 88·3, | 85·8, | 80·4 . |

Wir sehen also, dass bei der Einwirkung von festem Ätzkali auf Stickoxyd ebenso wie bei der Anwendung von Lauge ein Gemisch von Stickoxydul und Stickstoff entsteht. In dem

[1] $p$ = Druck, $v$ = corr. Volumen, $t$ = Temperatur, $v_1$ = Volumen auf 0° und 1 *m* Druck reducirt.

[2] Dieselbe erfolgte häufig erst nach Zulassung einer kleinen Knallgasmenge.

Ätzkali lässt sich nach der Reaction Nitrit mit Leichtigkeit, Nitrat dagegen nicht nachweisen (Reagentien: Diphenylamin, Sulfanilsäure und Naphtylamin, KJ-Stärke; *p*-Toluidin).

Der Vorgang kann wohl nur erklärt werden, indem man annimmt, dass nebeneinander die folgenden zwei Reactionen stattfinden:

$$4NO + 2KOH = N_2O + 2KNO_2 + H_2O \text{ (Contraction } 75\%\text{)}$$

und

$$3NO + 2KOH = N + 2KNO_2 + H_2O \text{ (Contraction } 83 \cdot 3\%\text{)}.$$

Dass primär nur Stickoxydul entstünde, welches zum Theil secundär zu Stickstoff reducirt werden würde, ist bei meinen Versuchen ebenso ausgeschlossen, wie bei denen von Russell und Lapraik, weil Stickoxydul, wie ich mich überzeugt habe, gegen festes Ätzkali dieselbe Indifferenz zeigt, wie gegen Lauge.[1]

Wesshalb die Stickstoffbildung einmal mehr, ein andermal weniger hervortritt, kann ich nicht angeben. Sollten die Temperatur (die ja momentan in der unmittelbaren Nähe der Kalikugel eine höhere sein kann) und der schwankende geringe Wassergehalt vom Ätzkali so bedeutenden Einfluss ausüben können?

Bei näherer Betrachtung der Versuche, bei denen Contraction und Zusammensetzung des entstandenen Gases ermittelt worden sind, zeigt sich noch Folgendes.

Berechnet man aus dem Stickoxydulgehalt von:

$$88 \cdot 3,\ 85 \cdot 8,\ 80 \cdot 4 \text{ und } 93 \cdot 7\%$$

die entsprechende Contraction, so ergibt sich dieselbe zu:

$$76 \cdot 4,\ 76 \cdot 7,\ 77 \cdot 2 \text{ und } 75 \cdot 8\%;$$

gefunden wurden aber:

$$77 \cdot 1,\ 77 \cdot 3,\ 77 \cdot 9 \text{ und } 76 \cdot 5\%.$$

Die Übereinstimmung ist keine gute, denn die beobachteten Werthe sind um 0·6—0·7% grösser, als die berechneten. Der

[1] Berthelot, J. B. f. Ch., 1857, 129.

Grund liegt jedenfalls in den oben erwähnten Beimengungen des im Silbertiegel bei Luftzutritt geschmolzenen Ätzkalis. Namentlich das Kaliumhyperoxyd kommt hiebei in Betracht, weil es sich mit Stickoxyd zu Nitrit verbindet,[1] daher die Contraction vergrössert. Ein anderes als »wasserfreies« Ätzkali war bei diesen Versuchen nicht anwendbar; das gewöhnliche Präparat wird bei höherer Temperatur im Stickoxyd flüssig und macht dadurch Ablesungen unmöglich. Übrigens verläuft die Reaction hiebei nicht wesentlich anders. Von den vielen Versuchen sei nur einer erwähnt.

2. Versuch mit wasserhältigem Ätzkali.

Ein Einschlussrohr, in welchem sich ein Stängelchen (circa 5 *g*) Ätzkali befindet, wird durch Verdrängung der Luft mit Stickoxyd gefüllt, zugeschmolzen und 40 Stunden auf 170° bis 175° erhitzt. Das resultirende Gas wird im Eudiometer erst mit einer Eisenvitriollösung-Papiermachékugel behandelt, dann (weil die Tension der Eisenlösung nicht bekannt ist und auch etwas davon an der Rohrwand haften geblieben) getrocknet und durch Verpuffung mit Wasserstoff analysirt.

| | $p$ | $v$ | $t$ | $v_1$ |
|---|---|---|---|---|
| Feuchtes Gas | 290·2 | 146·0 | 15·0 | 40·16 |
| Nach Behandlung mit $FeSO_4$, getrocknet | 287·4 | 145·8 | 14·2 | 39·83 |
| Nach Zulassung von H, getrocknet | 445·2 | 303·4 | 13·9 | 128·54 |
| Nach der Explosion, getrocknet | 393·5 | 253·2 | 13·7 | 94·88 |
| Contraction | | | | 33·66 |

Die Umsetzung zwischen dem Kali und dem Stickoxyde war also eine vollständige; aus der Contraction berechnet sich der Stickoxydulgehalt des Einwirkungsproductes zu 84·5%.

[1] Harcourt, Jahresbericht für Chemie, 1861, 170.

Eine Reihe von Versuchen hatte endlich die Anwendung höchst concentrirter Lauge (von 50—75 $^0/_0$) zum Zwecke, doch gelang es selten, ein Experiment in der gewünschten Art zu Ende zu führen; durch das genannte Reagens wird das Glas eben derart angegriffen, dass die Röhren meist springen. Geschieht dies ausnahmsweise einmal nicht, so sieht man schon nach mehreren Stunden statt der Lauge eine Gallerte von Kaliumsilicatlösung im Rohr, welche natürlich schlecht aufs Stickoxyd einwirkt. Wenigstens wurde wiederholt nach zwanzigstündigem Erhitzen noch unangegriffenes Stickoxyd nachgewiesen.

# Die Pikrinsäure als allgemeines Reagens für Guanidine

von

**O. Prelinger.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

In seiner Abhandlung über Ptomaine berichtet Brieger,[1] dass es ihm gelang, Methylguanidin mit Hilfe von Pikrinsäure zu fällen. Vor Jahresfrist veröffentlichte Prof. Emich[2] »Notizen über das Guanidin«, in welchen er das pikrinsaure Guanidin ausführlich bespricht. Als ich in den Besitz zweier phenylirter Guanidine gelangte, unterwarf ich sie einer näheren Prüfung über ihr Verhalten zur Pikrinsäure. Das Resultat dieser Untersuchung theile ich im Kurzen mit.

### Pikrinsaures α-Triphenylguanidin.

Das Triphenylguanidin wurde als Zersetzungsproduct des Thiocarbanilids erhalten. Wird dieses nämlich über seinen Schmelzpunkt (153°) hinaus einige Zeit lang erhitzt, so spaltet es sich, wie V. Merz und W. Weith[3] nachgewiesen haben, in Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und α-Triphenylguanidin. Letzteres wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, mit Ammoniak gefällt und aus heissem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Das so erhaltene Product zeigte den normalen Schmelzpunkt von 143°.

---

[1] Untersuchungen über Ptomaine, III, S. 33.

[2] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 23.

[3] Zeitschrift für Chemie, 1869, S. 583.

Die äquivalenten Mengen von Säure und Base wurden nun gesondert in heissem Alkohol gelöst und heiss zusammengeschüttet. Beim Erkalten des Gemisches setzte sich alsbald ein Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit kaltem Alkohol analysenrein war.

0·2116 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben nach der Verbrennung 0·0748 *g* $H_2O$ und 0·4486 *g* $CO_2$.
0·3537 *g* Substanz ergaben nach Dumas verbrannt 54·0 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° und 732·3 *mm*.

| | Berechnet für $CH_2.(C_6H_5)_3.N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C........ | 58·103 | 57·81 |
| H........ | 3·883 | 3·92 |
| N........ | 16·321 | 16·73 |

Das Pikrat ist von sattgelber Farbe (gefälltes ist heller als umkrystallisirtes), setzt sich gut ab und zeigt bei mikroskopischer Betrachtung ähnliche Gestalten, wie sie Prof. Emich beim pikrinsauren Guanidin beschrieben hat.

In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr schwer löslich. 250 *cm*³ einer bei 15° gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Eindampfen 0·0205 *g* Rückstand, d. h.:

100 Theile Lösung enthalten 0·0082 Theile, oder 1 Theil der Verbindung benöthigt 12.200 Theile Wasser von 15° zur Lösung.

(Die Platinverbindung $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$, welche bis heute für das schwerlöslichste Triphenylguanidinsalz gegolten hat, braucht bei 0° 1100 Theile Wasser zur Lösung.)

In heissem Wasser löst sich das Pikrat etwas reichlicher. Heisser Alkohol nimmt ziemlich viel davon auf. In Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung schwer, in Petroleumäther gar nicht löslich. Chloroform und Aceton hingegen sind gute Lösungsmittel. Lässt man das Pikrat langsam aus Aceton krystallisiren, so erhält man über millimeterlange, durchsichtige, luftbeständige, wahrscheinlich monokline Krystalle, welche ein Molekül Krystallaceton gebunden halten.

1·1580 *g* der lufttrockenen und zerriebenen Krystalle hinterliessen nach einstündigem Trocknen bei 92° einen Rückstand von 1·0405 *g*. Dies entspricht 10·15% Krystallaceton. Die berechnete Menge für ein Molekül Krystallaceton ist 10·104%.

Das pikrinsaure Triphenylguanidin reagirt neutral. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt es bei 176° zu schmelzen und ist bei 178° (o. C.) völlig flüssig. Am heissen Platinblech verbrennt es mit stark russender Flamme unter Hinterlassung eines leicht verbrennbaren, kohligen Rückstandes.

Zur Erkennung und Bestimmung des α-Triphenylguanidins als pikrinsaures Salz. Die Schwerlöslichkeit des Salzes (es kommt diesbezüglich beinahe dem Baryumcarbonat gleich) liess schon erwarten, dass noch sehr verdünnte Lösungen der Base durch Pikrinsäure gefällt würden.

Die angestellten Versuche ergaben, dass Lösungen, die einen Theil des Triphenylguanidins in 8000 Theilen Wasser enthalten, augenblicklich, solche von der Verdünnung 1 : 10.000 nach einigen Secunden gefällt werden. Eine Lösung von 1 : 22.000 ergab nach achtstündigem Stehen noch immer einen deutlichen Niederschlag. Ammoniak hindert die Fällung nicht.

Auch zur annähernden quantitativen Bestimmung kann das Pikrat benützt werden.

0·1722 *g* Triphenylguanidin wurden mit Hilfe von wenig Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 $cm^3$ verdünnt. 25 $cm^3$ davon wurden heiss mit Pikrinsäure gefällt, 48 Stunden stehen gelassen, filtrirt, wiederholt mit Wasser gewaschen und bei 104° getrocknet. Es resultirten 0·0755 *g* des Pikrates oder 97·5% der angewandten Base.

**Pikrinsaures Phenylguanidin.**

Für die Untersuchung des Verhaltens des Phenylguanidins zur Pikrinsäure überliess mir Prof. Emich einen Theil des von ihm bei der Spaltung von Phenylbiguanid[1] erhaltene Phenylguanidinaurochlorates. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, mit

[1] F. Emich, Über die Biguanide. Monatshefte für Chemie. 1891, S. 5.

Schwefelwasserstoff zerlegt, filtrirt, und das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes im Vacuum über Natronkalk stehen gelassen. Die Lösung gab mit Pikrinsäure sofort einen krystallinischen Niederschlag, der sich bei mikroskopischer Betrachtung aus feinen, langen Nadeln und zarten Blättchen bestehend, auswies.

In Verdünnungen über 1 : 3000 bildeten sich nur mehr die ersteren. Lösungen von 1 : 7800 mit Pikrinsäure versetzt, bildeten bei 0° nach einigen Stunden noch deutliche Nadeln aus, weiter gehende Verdünnungen wurden nicht mehr gefällt.

Das pikrinsaure Phenylguanidin ist von sattgelber Farbe, löst sich schwer in Wasser, leicht in Aceton und reagirt neutral. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist kein scharfer. Im Capillarrohr erhitzt, beginnen sich bei 208° kleine Tröpfchen zu bilden, welche allmälig bis 214° (o.C.) zunehmen, bei welcher Temperatur die ganze Masse plötzlich zusammenschmilzt.

Fassen wir alle bisherigen Beobachtungen zusammen, so lässt sich daraus unschwer erkennen, d a s s  d i e  P i k r i n s ä u r e  w a h r s c h e i n l i c h  a l s  a l l g e m e i n e s  R e a g e n s  f ü r  d i e  G u a n i d i n e  g e l t e n  k a n n. Weitergehende Untersuchungen werden die Vermuthung wohl bestätigen.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

# VII. SITZUNG VOM 10. MÄRZ 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Secretär legt die erschienenen Hefte VIII—X (October—December 1891), Abth. I, und VIII—X (October bis December 1891), Abth. II. b. des 100. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Der Vicepräsident, Herr Hofrath J. Stefan, übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien von Dr. Gustav Jäger: »Über die Capillaritätsconstanten nichtwässeriger Lösungen.«

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz ausgeführte Arbeit des Herrn Heinrich Aufschläger: »Über die Bildung von Cyanid beim Erhitzen stickstoffhältiger organischer Körper mit Zinkstaub.«

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet eine Arbeit des Herrn Dr. Rudolph Wegscheider in Wien: »Über Ester von abnormer Structur.«

Die Herren Prof. Dr. Ph. Knoll und Dr. A. Hauer in Prag übersenden eine Abhandlung: »Über das Verhalten der protoplasmaarmen und protoplasmareichen quergestreiften Muskelfasern unter pathologischen Verhältnissen.«

Die Herren Dr. J. Elster und H. Geitel in Wolfenbüttel übersenden eine Abhandlung unter dem Titel: »Beobachtungen des atmosphärischen Potentialgefälles und der ultravioletten Sonnenstrahlung.«

Der Secretär legt eine von Herrn F. J. Popp in Deutsch-Giesshübel eingesendete Mittheilung vor, welche die Frage behandelt: »Wie oft dreht sich die Erde in einem Jahre um ihre Axe?«

Das w. M. Herr Oberbergrath Ed. v. Mojsisovics überreicht eine Abhandlung von Dr. A. Bittner in Wien: »Über Echiniden des Tertiärs von Australien.«

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium: »Über die Oxydation von bisecundärem Pentaäthylphloroglucin durch den Luftsauerstoff«, von Herrn Carl Ulrich.

Herr Dr. Eduard Mahler überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Der Kalender der Babylonier.«

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Report on the scientific results. Deep-Sea Deposits. Published by Order of Her Majesty's Government, London, 1891; 4⁰.

# Über das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes.[1]

I. Theil.

Empirisch-inductive Abtheilung

von

Prof. Dr. **Anton Grünwald.**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1892.)**

I.

1. Dr. J. J. Balmer hat in den »Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel«, 7. Theil, 1885, S. 548, in einer »Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffes« (siehe auch Wiedemann's Ann., XXVI, S. 80) gezeigt, dass die Wellenlängen eines Theiles der Strahlen im Linienspectrum des Wasserstoffes: $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta \ldots$, welche der letztere namentlich bei hohen Temperaturen emittirt, in einfachen rhythmischen Beziehungen zu einander stehen, so zwar, dass sich irgend eine dieser Wellenlängen durch die Formel

$$\lambda = h \cdot \frac{m^2}{m^2-4} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{h}\left[1-\frac{4}{m^2}\right]$$

$$m = 3, 4, 5, 6 \ldots$$

darstellen lässt, wo $m$ eine positive ganze Zahl $m \gtreqless 3$ und $h$ eine von ihr unabhängige Constante ist.

Setzt man $m = n+2$, um den aufeinanderfolgenden Linien $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta \ldots$ statt der Zahlen $3, 4, 5, 6 \ldots$ die Zahlen $1, 2, 3, 4 \ldots$ als Indices zuweisen zu können, und bezeichnet die dem Index $n$

[1] Siehe Akadem. Anzeiger Nr. IX und Nr. XIX vom 17. April und 9. October 1890.

entsprechende Wellenlänge mit $\lambda_n$, so gilt für die genannten Linien die Formel:

$$\lambda_n = h \cdot \frac{(n+2)^2}{n(n+4)} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda_n} = \frac{1}{h}\left|1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right| \qquad 1)$$

$$(n = 1, 2, 3, 4 \ldots)$$

und es bestehen die Proportionen

$$\frac{1}{\lambda_1} : \frac{1}{\lambda_2} : \frac{1}{\lambda_3} : \frac{1}{\lambda_4} : \ldots : \frac{1}{\lambda_n} =$$

$$= 1 - \frac{4}{3^2} : 1 - \frac{4}{4^2} : 1 - \frac{4}{5^2} : 1 - \frac{4}{6^2} : \ldots : 1 - \frac{4}{(n+2)^2}. \qquad 2)$$

Wir machen hier mit Rücksicht auf die folgenden Untersuchungen besonders darauf aufmerksam, dass die vorstehenden Proportionen von dem besonderen Werthe der Grösse $h$ unabhängig sind, mithin ähnliche Proportionen auch für andere Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4 \ldots \lambda_n$ und andere Constanten $h$ bestehen könnten, welche von den obigen zu den Linien $H_\alpha$, $H_\beta$, $H_\gamma$, $H_\delta$.. gehörigen verschieden sind.

Da die beobachteten Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4 \ldots$ der Linien $H_\alpha$, $H_\beta$, $H_\gamma$, $H_\delta$... mit kleinen Fehlern behaftet sind, so sind auch die aus ihnen nach der Formel:

$$h = \lambda_n \left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right], \quad n = 1, 2, 3, 4 \ldots \qquad 3)$$

berechneten Werthe von $h$ (die Giltigkeit des Balmer'schen Gesetzes vorausgesetzt) nicht ganz gleich, sondern weichen von dem wahren Werthe um entsprechende kleine Fehler ab. Nimmt man den Mittelwerth derselben als den wahrscheinlichsten Werth von $h$ und geht mit diesem in die Formel 1) ein, so erhält man die ausgeglichenen Werthe der zu den Linien $H_\alpha$, $H_\beta$, $H_\gamma$, $H_\delta$... gehörigen Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4 \ldots$

Die Balmer'sche Formel hat sich, seitdem ihr Entdecker seine erste Notiz veröffentlichte, vollkommen bewährt. Vergl. Ed. Hagenbach: »Balmer'sche Formel für die Wasserstofflinien« in den Verhandl. der Naturf. Gesellschaft in Basel, 8. Theil, 1886, S. 242.

Sie gibt in der That für $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$ bis $n = 14$ die bekannten Wasserstofflinien.

Nach den neuesten mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Messungen von H. A. Rowland (»On the relative wavelengths of the Solar Spectrum«, Philos. Magazine (5), vol. 23, 1887) sind die Wellenlängen der ersten zwei Wasserstofflinien $H_\alpha$ ($n = 1$) und $H_\beta$ ($n = 2$):

$$\lambda_1 = 6562\cdot965, \qquad \lambda_2 = 4861\cdot428.$$

Berechnet man für dieselben nach der Formel 3) die zugehörigen Werthe von $h$ und nimmt aus ihnen das arithmetische Mittel, so ergibt sich

$$h = 3646\cdot081 \text{ Rowland's Scala},$$

was zur Zeit wohl der genaueste Werth der Balmer'schen Constanten $h$ sein dürfte.

Geht man mit ihm in die Formel 1) ein, entnimmt derselben für $n = 1, 2 \ldots 14, 15, 16$ die entsprechenden Wellenlängen $\lambda$ der aufeinanderfolgenden Wasserstofflinien:

| | |
|---|---|
| $H_\alpha : \lambda_1 = 6562\cdot946$ | $H_\iota : \lambda_9 = 3770\cdot73$ |
| $H_\beta : \lambda_2 = 4861\cdot441$ | $H_\kappa : \lambda_{10} = 3750\cdot25$ |
| $H_\gamma : \lambda_3 = 4340\cdot57$ | $H_\lambda : \lambda_{11} = 3734\cdot47$ |
| $H_\delta : \lambda_4 = 4101\cdot84$ | $H_\mu : \lambda_{12} = 3722\cdot04$ |
| $H_\varepsilon : \lambda_5 = 3970\cdot18$ | $H_\nu : \lambda_{13} = 3712\cdot07$ |
| $H_\zeta : \lambda_6 = 3889\cdot15$ | $H_o : \lambda_{14} = 3703\cdot95$ |
| $H_\eta : \lambda_7 = 3835\cdot49$ | $\{ H_\pi : \lambda_{15} = 3697\cdot25 \}$ |
| $H_\theta : \lambda_8 = 3798\cdot00$ | $\{ H_\rho : \lambda_{16} = 3691\cdot66 \}$ |

und sucht die ihnen etwa zugehörigen Linien in Rowland's »Photographic map of the Solar Spectrum«, so findet man dort in der That für die ersten 14 Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_{14}$ Fraunhofer'sche Linien, deren Wellenlängen höchstens bis 0·05 Angst. Einh. von den berechneten abweichen. Die zwei letzten $\lambda_{15} = 3697\cdot25$ und $\lambda_{16} = 3691\cdot66$ dagegen haben keine Vertreter in der mir vorliegenden Mappe des Sonnenspectrums (2. Ausgabe des Jahres 1888), indem die ihnen nächsten ⊙-Linien bei 3697·0 und 3691·45 je um circa 0·2 A. E. von ihnen abstehen.

Der Wasserstoff emittirt unter sehr geringem Drucke und bei geringer Temperatur des elektrischen Funkens ausser den obigen noch zahlreiche andere relativ schwächere Strahlen.

welche das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Linienspectrum bilden.

Dieses Spectrum, welches zuerst von Plücker und Hittorf beobachtet und beschrieben, auch von Wüllner untersucht wurde, wird einem zusammengesetzteren Baue der Wasserstoffmolekel zugeschrieben. E. Wiedemann (Wiedem. Ann., 10, 1880) hat es unternommen, die Wärmemenge zu bestimmen, welche erforderlich ist, um diese Molekeln in ihre Elemente zu zerlegen. Die Wellenlängen $\lambda$ des Spectrums wurden (zuerst 1882, später) 1883 und 1884 von Dr. B. Hasselberg mit der grössten damals erzielbaren Genauigkeit, und zwar: 1883 von $\lambda = 6422 \cdot 67$ bis $\lambda = 4412 \cdot 0$, 1884 von $\lambda = 4497 \cdot 35$ bis $\lambda = 4062 \cdot 07$ (Angström's Scala) gemessen. Siehe Mém. de l'acad. St. Petersburg, »Untersuchungen über das II. Spectrum des Wasserstoffes« (1. Abhandlung, 1882), 2. Abhandlung, 1883 und »Zusatz zu den Untersuchungen etc.«, 1884.

Die eben erwähnten Theile des Spectrums haben die Strecke von $\lambda = 4412 \cdot 0$ bis $\lambda = 4497 \cdot 35$ gemeinschaftlich. Die Vergleichung der Wellenlängen der längs dieser Strecke liegenden identischen Linien, welche nachstehend mit ihren Differenzen zusammengestellt sind, gestattet einen Einblick in die von Dr. Hasselberg hinsichtlich der bloss zufälligen, nicht systemmässigen Fehler erzielten Genauigkeit:

| 1883 | Intensität | 1884 | Intensität | Differenz | 1883 | Intensität | 1884 | Intensität | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4412·00 | 2 | 4411·67 | 3·4 | +0·33 | 4458·47 | 1 | 4458·15 | 1 | +0·32 |
| 17·04 | 2 | 16·70 | 2·3 | 0·34 | 60·62 | 3 | 60·28 | 3 | 0·34 |
| 43·63 | 1 | 43·54 | 1 | 0·09 | 66·64 | 2·3 | 66·23 | 2 | 0·41 |
| 44·72 | 3 | 44·61 | 2 | 0·11 | 73·72 | 3 | 73·31 | 2 | 0·41 |
| 47·24 | 3 | 46·95 | 3 | 0·29 | 76·64 | 1 | 76·15 | 1·2 | **0·49** Max. |
| 49·18 | 1 | 49·13 | 1·2 | **0·05** Min. | 85·20 | 2 | 85·07 | 2·3 | 0·13 |
| 50·32 | 1 | 50·11 | 1 | 0·21 | 89·75 | 3 | 89·55 | 3 | 0·20 |
| 52·60 | 1 | 52·24 | 1 | 0·36 | 92·84 | 1 | 92·63 | 1·2 | 0·21 |
| 55·28 | 1 | 54·87 | 1·2 | 0·41 | 4497·53 | 4 | 4497·35 | 3 | 0·18 |
| 4456·36 | 2 | 4456·10 | 2 | 0·26 | (neblig) | | | | |

Man sieht, dass die Wellenlängen von 1884 die entsprechenden von 1883 um Beträge zwischen 0·05 bis 0·49 Angst. Einh. übertreffen. Die grössten Differenzen, wie 0·49, rühren von Fehlern her, welche nach entgegengesetzten Seiten der betreffenden wahren Wellenlänge, die kleinsten Abweichungen, wie 0·05, von solchen, welche nach derselben Seite der letzteren hin gemacht wurden. Nennt man $\delta$, $\delta'$ die muthmasslichen Fehler der Wellenlängen von 1883 und 1884 (beziehlich), so kann man hiernach setzen:

$$\delta' + \delta = 0 \cdot 49, \qquad \delta' - \delta = 0 \cdot 05,$$

woraus

$$\delta' = 0 \cdot 27 \quad \text{und} \quad \delta = 0 \cdot 22$$

beziehungsweise als muthmassliche numerische Fehler der Wellenlängen von 1884 und 1883 folgen.

Ausser den hier besprochenen zufälligen Fehlern haben die Hasselberg'schen Messungen noch die systemmässigen Fehler der Angström'schen Scala, infolge welcher jede Wellenlänge des Hasselberg'schen Wasserstoffspectrums um fast $^1/_{6000}$ ihres Betrages kleiner ist als die entsprechende Wellenlänge nach Rowland's Scala. Genauer ist, wenn $\lambda$ (H.) irgend eine Wellenlänge nach Hasselberg's Scala, $\lambda$ (R.) die Wellenlänge derselben Linie nach Rowland's Scala bezeichnet:

$$\lambda\,(\text{R.}) = \lambda\,(\text{H.}) \times 1 \cdot 000151.$$

Denn der mittlere Werth der Balmer'schen Constanten $h$, welcher aus den von Hasselberg für die Linien $H_\beta$, $H_\gamma$, $H_\delta$ adoptirter Wellenlängen 4860·60, 4340·06, 4101·18 folgt, beträgt 3645·53; und dieser verhält sich zu dem oben erwähnten aus den genauesten Messungen Rowland's abgeleiteten Werthe $h = 3646 \cdot 081$ wie 1:1·000151. Ähnlich findet man für das Verhältniss der Müller und Kempf'schen zur Hasselberg'schen Scala:

$$\lambda\,(\text{Müller und Kempf}) = \lambda\,(\text{Hasselberg}) \cdot \left(1 + \frac{1}{6000}\right).$$

Die Linien des Spectrums scheinen auf den ersten Blick — mit Ausnahme der darin vorkommenden Linien $H_\beta$ 4860·60, $H_\gamma$ 4340·06 und $H_\delta$ 4101·18, welche der Balmer'schen Formel 1):

$$\frac{1}{\lambda_n} = \frac{1}{h}\left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right]$$

für $h = 3645 \cdot 53$ und $n = 2, 3, 4$ folgen, keinerlei gesetzmässige rhythmische Beziehungen zu besitzen. Jedenfalls ist es bis jetzt noch Niemandem gelungen, solche zu finden, oder überhaupt einen gesetzmässigen Bau des Spectrums nachzuweisen. Balmer schreibt diesbezüglich in seiner ersten, oben angeführten Notiz: »Mit dem aus sehr zahlreichen Linien bestehenden zweiten Wasserstoffspectrum, welches Herr Dr. Hasselberg in den „Mémoires de l'Académie des Sciences de St. Petersburg" veröffentlichte, steht die Formel in keinem irgendwie nachweisbaren Zusammenhange. Es möchte also der Wasserstoff unter gewissen Verhältnissen des Druckes und der Temperatur sich so verändern, dass das Gesetz der Bildung der Spectrallinien ein vollständig anderes würde.«

Und doch ist das Spectrum, wie gleich gezeigt werden soll, ein äusserst rhythmisches; nur wird sein Rhythmus durch die Anordnung der Linien nach fallenden (oder steigenden) Wellenlängen vollständig verhüllt, indem dadurch heterogene Linien nahe zusammengebracht, rhythmisch-verwandte dagegen weit auseinander gerissen werden. Nur durch eine zweckmässige Gruppirung der Linien wird es möglich, den wunderbaren Rhythmus dieses Spectrums zu enthüllen. Um aber die richtige Gruppirung zu finden, ist unter allen Umständen wegen der grossen Menge von Linien ein bedeutender Aufwand an Zeit, Mühe und Geduld erforderlich, welcher nur durch eine glückliche Induction, eine gute Theorie, oder durch beide zugleich auf ein Minimum reducirt werden kann. Die auf diese (und ähnliche) Untersuchungen verwendete Arbeit wird jedoch durch die weitgehenden Schlüsse reich belohnt, welche ihre Ergebnisse auf die Structur des Wasserstoffes (und der übrigen chemischen Elemente) zu machen gestatten. Ich habe die eingehende Untersuchung des von Dr. B. Hasselberg gegebenen zusammengesetzten Wasserstoffspectrums, mit welchem ich mich 1886/1887 beschäftigt hatte, gegen Ende des Jahres 1889 wieder aufgenommen; ich habe sie seitdem — wesentlich gefördert durch die mir von der hohen kaiserl. Akademie gewährte Unterstützung — mit Erfolg weiter fortgeführt und eröffne nun-



mehr mit derselben die ausführlichen Mittheilungen über meine spectrologischen Forschungen, welche ich zwangslos in entsprechenden Intervallen zu veröffentlichen gedenke.

---

2. Ich stellte mir bei Beginn der vorliegenden Untersuchung zunächst die Aufgabe, ohne jede vorgefasste Meinung die Wellenlängen des Hasselberg'schen Spectrums mit einander in der Absicht zu vergleichen, die etwaigen Wellenlängen zu finden, welche in einfachen rationalen Verhältnissen zu einander stehen, und im Verlaufe dieser Arbeit die sich ergebenden Verhältnisse dieser Art darauf hin zu prüfen, ob sie sich nicht in gesetzmässig fortschreitende Reihen ordnen lassen, deren Glieder rationale Functionen einer die natürliche Zahlenreihe 1, 2, 3, 4 ... durchlaufenden ganzen Zahl $n$ sind.

Bei der Durchführung der diesbezüglichen Rechnungen und Vergleichungen stellte sich heraus, dass überraschend viele Wellenlängen paarweise in Verhältnissen zu einander standen, welche unverkennbar mit den bekannten rationalen Verhältnissen von zweien der Wellenlängen $H_\alpha$, $H_\beta$, $H_\gamma$, $H_\delta$... des einfachen Wasserstoffspectrums übereinstimmten. So ergab sich zum Beispiel:

$$6358 \cdot 54 : 4710 \cdot 33 : 4205 \cdot 46 = H_\alpha : H_\beta : H_\gamma,$$

$$6296 \cdot 90 : 4664 \cdot 90 : 4164 \cdot 59 = H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$$

$$4982 \cdot 54 : 4449 \cdot 13 : 4204 \cdot 39 : 4069 \cdot 17 = H_\beta : H_\gamma : H_\delta : H_\varepsilon$$

$$5551 \cdot 45 : 4956 \cdot 02 : 4683 \cdot 67 : 4533 \cdot 72 : 4440 \cdot 72 =$$
$$= H_\beta : H_\gamma : H_\delta : H_\varepsilon : H_\zeta \quad \text{etc.}$$

Es wurde infolge dessen möglich, die weiteren Rechnungen wesentlich zu vereinfachen. Statt wie bisher jede Wellenlänge mit jeder anderen zu vergleichen, konnte ich mich darauf beschränken, zu prüfen, ob irgend eine Wellenlänge des Spectrums zu einer oder zu mehreren anderen in denselben Verhältnissen stehe, in welchen sich zwei oder mehr Wellenlängen des einfachen Spectrums nach Balmer befinden. Da nun die reciproken Werthe der aufeinanderfolgenden Wellenlängen des einfachen Spectrums in den Verhältnissen

$$1-\frac{4}{3^2}:1-\frac{4}{4^2}:1-\frac{4}{5^2}:1-\frac{4}{6^2}:\ldots:1-\frac{4}{(n+2)^2}$$

zu einander stehen, so müssen für eine Reihe von $n$ Zahlen, welche den erwähnten Wellenlängen proportional sind: $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_4$ ... $\lambda_n$ die Proportionen 2), d. h.

$$\frac{1}{\lambda_1}:\frac{1}{\lambda_2}:\frac{1}{\lambda_3}:\frac{1}{\lambda_4}:\ldots:\frac{1}{\lambda_n}=$$
$$=1-\frac{4}{3^2}:1-\frac{4}{4^2}:1-\frac{4}{5^2}:1-\frac{4}{6^2}:\ldots:1-\frac{4}{(n+2)^2}$$

oder

$$\lambda_1:\lambda_2:\lambda_3:\lambda_4:\ldots:\lambda_n=$$
$$=\frac{3^2}{3^2-4}:\frac{4^2}{4^2-4}:\frac{5^2}{5^2-4}:\frac{6^2}{6^2-4}:\ldots:\frac{(n+2)^2}{(n+2)^2-4}$$

bestehen. Es genügt also, die zu prüfende Wellenlänge zunächst versuchsweise als einen speciellen Werth der Grösse $\lambda_1$ aufzufassen, die ihr dann nach der obigen Proportion entsprechenden Werthe von $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. zu berechnen und nachzusehen, ob einer oder mehrere der letzteren (innerhalb der Fehlergrenzen) mit Wellenlängen des Spectrums übereinstimmen. Ist dies nicht der Fall, so wird die zu prüfende Wellenlänge probeweise als ein Specialwerth der Grösse $\lambda_2$ (beziehungsweise $\lambda_3$ oder $\lambda_4$ ...) angesehen, die ihr unter dieser Voraussetzung entsprechenden Werthe der übrigen Grössen, z. B. $\lambda_1$, $\lambda_3$, $\lambda_4$ ... ermittelt und letztere mit den Wellenlängen des Spectrums verglichen u. s. w.

Wendet man dieses Verfahren successive auf sämmtliche Wellenlängen des Spectrums an, so findet man, dass sich dieselben in Reihen von zwei, drei, vier und mehr Zahlen anordnen lassen, welche sich beziehlich wie zwei, drei, vier und mehr entsprechende Wellenlängen des einfachen Linienspectrums verhalten. Ich nenne solche Reihen: »Balmer'sche Reihen«. Berechnet man nach der Formel 3):

$$h=\lambda_n\left|1-\frac{4}{(n+2)^2}\right|$$



für jede dem Spectrum angehörige Wellenlänge $\lambda_n$ einer derartigen Balmer'schen Reihe den Werth von $h$ und nimmt aus den so für $h$ gefundenen Werthen das arithmetische Mittel, so erhält man den Mittelwerth von $h$ für die betreffende »Balmer'sche Reihe«, und kann mit Hilfe des letzteren nach der Formel:

$$\lambda_n = h : 1 - \frac{4}{(n+2)^2} = h \frac{(n+2)^2}{n(n+4)}$$

nicht nur die ausgeglichenen Werthe der in dem Spectrum enthaltenen Glieder, sondern auch jene der in dem von Hasselberg gegebenen Spectrum nicht vorkommenden Glieder der Reihe berechnen. Je mehr Wellenlängen des Spectrums einer »Balmer'schen Reihe« als Glieder angehören, desto unwahrscheinlicher wird es, dass ihre rhythmischen Beziehungen zu einander bloss zufällig seien; und die Zufälligkeit dieses Bildungsgesetzes wird dadurch noch unwahrscheinlicher, dass sich in dem Spectrum derartige Balmer'sche Reihen in grosser Zahl vorfinden. Namentlich muss darauf gesehen werden, dass möglichst viele Anfangsglieder ($\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_5$) etc. einer speciellen Balmer'schen Reihe in dem Spectrum vorkommen, wenn dieselbe für mehr als eine bloss zufällige Erscheinung gehalten werden soll. Was die Intensitäten der aufeinanderfolgenden Glieder einer Balmer'schen Reihe anbelangt, so muss wohl anerkannt werden, dass in der von den Linien des einfachen Spectrums gebildeten Reihe die Intensität mit abnehmender Wellenlänge gesetzmässig abnimmt; es kann jedoch nicht ohne Weiteres behauptet werden, dass dasselbe Gesetz der Intensitätsänderung auch bei allen anderen in dem zusammengesetzten Spectrum auftretenden Balmer'schen Reihen Geltung haben müsse. Wie dem aber auch sein mag — so viel ist gewiss, dass ähnliche Gesetze in den verschiedenen Balmer'schen Reihen bestehen, und dass es zu ihrer Ermittelung von Wichtigkeit ist, sowohl die Intensitäten der Linien innerhalb derselben, als auch die Intensitäten entsprechender Linien verschiedener Reihen mit einander so weit als thunlich zu vergleichen. Die Richtigkeit und damit der wissenschaftliche Werth dieser Vergleichungen wird leider

durch den Umstand sehr beeinträchtigt, dass die Veränderungen, welche verschiedenfarbige Strahlen in einer lichtempfindlichen Membrane zu erzeugen vermögen, nicht bloss von der Energie ihrer Schwingungen, sondern auch von der Fähigkeit der Membrane, sie zu absorbiren, abhängen. Die nächsten Fortschritte in der spectrologischen Analyse sind daher hauptsächlich von der Vergleichung der Wellenlängen »$\lambda$« oder besser der Schwingungszahlen $\frac{1}{\lambda}$ und nur in untergeordnetem Masse von der Vergleichung der Intensitäten zu erwarten. Ich habe das oben angegebene Verfahren zur Ermittelung der verschiedenen in dem Hasselberg'schen Spectrum enthaltenen Balmer'schen Reihen ursprünglich nur auf die vier ersten Glieder beschränkt, später aber auf die acht ersten Glieder: $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6, \lambda_7, \lambda_8$ ausgedehnt, für welche die Proportionen:

$$\frac{1}{\lambda_1}:\frac{1}{\lambda_2}:\frac{1}{\lambda_3}:\frac{1}{\lambda_4}:\frac{1}{\lambda_5}:\frac{1}{\lambda_6}:\frac{1}{\lambda_7}:\frac{1}{\lambda_8}=$$
$$=1-\frac{4}{3^2}:1-\frac{4}{4^2}:1-\frac{4}{5^2}:1-\frac{4}{6^2}:1-\frac{4}{7^2}:1-\frac{4}{8^2}:1-\frac{4}{9^2}:1-\frac{4}{10^2}$$

bestehen. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der beigeschlossenen Tabelle I übersichtlich zusammengestellt. Der grösste Theil derselben enthält zehn Colonnen, von welchen die acht ersten den Wellenlängen $\lambda_n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) der verschiedenen Balmer'schen Reihen zugewiesen sind, soweit sie in dem Hasselberg'schen Spectrum vorkommen. Jede Balmer'sche Reihe ist durch je drei Zeilen vertreten, von welchen die erste die Wellenlängen $\lambda_n$, die zweite ihre Logarythmen $\log \lambda_n$, die dritte die ihnen entsprechenden Werthe von

$$\log h = \log \lambda_n + \log\left(1-\frac{4}{(n+2)^2}\right) \qquad (n = 1, 2 \ldots 8)$$

gibt. Die neunte Colonne gibt die zu den verschiedenen Balmer'schen Reihen gehörigen Mittelwerthe von $h$ und $\log h$, die zehnte Colonne endlich die von $10^6 h^{-1}$ und $\log\{10^6 h^{-1}\}$; jene nach ihren steigenden, diese nach ihren abnehmenden Werthen geordnet. Hierbei betrachte ich, wie ich bereits oben bemerkt

habe, jene zahlreichen Balmer'schen Reihen und die ihnen entsprechenden Mittelwerthe von $h$ etc., welche in dem Hasselberg'schen Spectrum (innerhalb der Fehlergrenzen) nur durch zwei Glieder vertreten sind, als vorläufig zweifelhaft, sobald wenigstens eines der Glieder in den dichteren (stärker brechbaren) Theil des Spectrums fällt, namentlich aber dann, wenn die betreffenden Glieder in der Reihe nicht unmittelbar aufeinanderfolgen und wenn sie nicht die zu den niedrigsten Indices gehörigen Glieder derselben sind, welche noch überhaupt in den Bereich des gegebenen Spectrums (6422·67 bis 4062·07) hineinfallen. Der ihnen anhaftende Zweifel kann nur durch thunlichste experimentelle Vervollständigung des Spectrums behoben, beziehungsweise bestätigt werden. Das letztere würde eintreten und die betreffende Reihe als unrichtig zu streichen sein, wenn sich auch in dem sorgfältig completirten Spectrum keine weiteren zur Reihe gehörigen Glieder nachweisen liessen.

Ähnliches gilt zwar auch für die Balmer'schen Reihen, von welchen drei, vier und mehr Glieder in das betrachtete Spectrum hineinfallen; doch ist die Garantie für die Richtigkeit der Reihe namentlich dann, wenn die erwähnten Glieder unmittelbar aufeinanderfolgen und zu den kleinsten Stellenzeigern gehören, eine mit der Anzahl derselben fortwährend steigende. Die grosse Anzahl von derartig verbürgten Reihen aber erzeugt in ihrer Gesammtheit einen so überwältigenden Eindruck rhythmischer Gesetzmässigkeit, dass ihre Richtigkeit im Grossen und Ganzen von keinem Unbefangenen bezweifelt werden kann und ihre fortlaufende Bestätigung (wohl nur wenige Einzelfälle ausgenommen) durch fortschreitende und immer mehr vervollkommnete Beobachtungen mit gutem Grunde zu erwarten steht.

**3.** Zu den theilweise zweifelhaften, durch weitere Beobachtungen, sei es zu verificirenden, sei es zu verwerfenden, gehören die folgenden nur zweigliedrig im Spectrum vertretenen und durch die ihnen entsprechenden Mittelwerthe von $h$ gekennzeichneten (muthmasslichen) Balmer'schen Reihen (siehe die Tabelle I).

*a)* Zweigliedrige Reihen mit zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Gliedern. (Die den Symbolen der Glieder beigefügten Zahlen sind ihre Intensitäten nach Hasselberg; die kleinste Intensität $=1$, jene von $H_\gamma$ 4340·06 $= 10$.)

| | Angstr. Scala | | | Angstr. Scala | |
|---|---|---|---|---|---|
| $h =$ | 3051·8 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(4)$ | $h =$ | 3291·3 | : $\lambda_1(4)$, $\lambda_2(1\cdot2)$ |
| | 3063·5 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(1\cdot2)$ | | 3292·9 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(2)$ |
| | 3065·3 | : $\lambda_1(2\ 3)$, $\lambda_2(2\cdot3)$ | | 3300·4 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(2)$ |
| | 3071·6 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(1)$ | | 3308·7 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(3\cdot4)$ |
| | 3075·8 ? | : $\lambda_1(4)$, $\lambda_2?(8)$ | | 3312·5 | : $\lambda_1(3)$, $\lambda_2(2\cdot3)$ |
| | 3079·1 | : $\lambda_1(2\cdot3)$, $\lambda_2(1)$ | | 3314·7 | : $\lambda_1(3\cdot4)$, $\lambda_2(1)$ |
| | 3081·5 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(1)$ | | 3316·4 | : $\lambda_1(3)$, $\lambda_2(1)$ |
| | 3108·6 | : $\lambda_1(3\cdot4)$, $\lambda_2(1)$ | | 3319·1 | : $\lambda_1(5)$, $\lambda_2(1)$ |
| | 3117·0 | : $\lambda_1(4)$, $\lambda_2(3)$ | | 3331·8 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(<1)$ |
| | 3123·6 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(1\cdot2)$ | | 3335·4 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(3)$ |
| | 3125·3 | : $\lambda_1(2\cdot3)$, $\lambda_2(1)$ | | 3336·9 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(1\cdot2)$ |
| | 3128·1 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(4)$ | | 3339·3 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(1)$ |
| | 3134·2 | : $\lambda_1(3)$, $\lambda_2(2)$ | | 3357·1 | : $\lambda_1(1\cdot2)$, $\lambda_2(1\cdot2)$ |
| | 3136·2 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(3)$ | | 3358·2 | : $\lambda_1(1\cdot2)$, $\lambda_2(1)$ |
| | 3148·1 | : $\lambda_1(2)$, $\lambda_2(2)$ | | 3359·5 | : $\lambda_1(2\cdot3)$, $\lambda_2(1)$ |
| | 3153·1 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(6)$ | | 3364·0 | : $\lambda_1(1\cdot2)$, $\lambda_2(2\cdot3)$ |
| | 3156·4 | : $\lambda_1(3\cdot4)$, $\lambda_2(2)$ | | 3386·2 | : $\lambda_1(4)$, $\lambda_2(1)$ |
| | 3157·2 | : $\lambda_1(3\cdot4)$, $\lambda_2(2\cdot3)$ | | 3395·8 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(2)$ |
| | 3166·3 | : $\lambda_1(1\cdot2)$, $\lambda_2(3)$ | | 3399·1 | : $\lambda_1(1\cdot2)$, $\lambda_2(1\cdot2)$ |
| | 3167·9 | : $\lambda_1(3)$, $\lambda_2(1)$ | | 3400·4 | : $\lambda_1(6)$, $\lambda_2(3)$ |
| | 3174·9 | : $\lambda_1(1\cdot2)$, $\lambda_2(2)$ | | 3403·7 | : $\lambda_1(4)$, $\lambda_2(1\cdot2)$ |
| | 3255·1 ? | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(10)$ | | 3410·4 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(1)$ |
| | 3284·1 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(2)$ | | 3411·6 | : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(1)$ |

Die den obigen Balmer'schen Gliederpaaren $\lambda_1$, $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. fallen bereits ausserhalb des Bereiches des Hasselberg'schen Spectrums, können daher nur durch eine Erweiterung des letzteren nach der Seite der kürzeren Wellen $\lambda < 4062$ bestätigt oder als unrichtig verworfen werden.



| Angstr. Scala | |
|---|---|
| $h = 3417\cdot 2 : \lambda_1(1\cdot 2),\ \lambda_2(2)$ | Die dritten Glieder $\lambda_3$ dieser Reihen fallen zwar noch in den Bereich des Hasselberg'schen Spectrums, sind aber nicht darin enthalten. |
| $3423\cdot 1 : \lambda_1(3\cdot 4),\ \lambda_2(1)$ | |
| $3434\cdot 6 : \lambda_1(4),\ \lambda_2(4)$ | |
| $3462\cdot 4 : \lambda_1(1),\ \lambda_2(3)$ | |
| $3465\cdot 0 : \lambda_1(3\cdot 4),\ \lambda_2(1)$ | |
| $3483\cdot 2 : \lambda_1(1),\ \lambda_2(1)$ | |

Die zu den nächstfolgenden Reihen gehörigen ersten Glieder $\lambda_1$ sind grösser als die grösste Wellenlänge 6422·67 des Hasselberg'schen Spectrums; ihre Richtigkeit kann somit nur durch eine Erweiterung des letzteren nach der Seite der längeren Wellen geprüft werden.

| Angstr. Scala | |
|---|---|
| $h = 3535\cdot 0 : \lambda_2(2),\ \lambda_3(2)$ | (Die Wellen $\lambda_4$, $\lambda_5$ etc. sind kürzer als die von Hasselberg gegebenen. |
| $3555\cdot 1 : \lambda_2(1),\ \lambda_3(1)$ | |
| $3556\cdot 2 : \lambda_2(1\cdot 2),\ \lambda_3(2)$ | |
| $h = 3684\cdot 9 : \lambda_3(1),\ \lambda_4(1)$ | $\lambda_2$ fällt zwar in den Bereich der Hasselberg'schen Wellen, kommt aber nicht unter ihnen vor; $\lambda_5$, $\lambda_6$ etc. liegen ausserhalb ihres Bereiches. |
| $h = 3771\cdot 3 : \lambda_3(3),\ \lambda_4(2)$ | $\lambda_2$ und $\lambda_5$ fallen noch in den Bereich, ohne darin vorzukommen. |
| $h = 3780\cdot 7 : \lambda_2(3),\ \lambda_3(1)$ | $\lambda_4$, $\lambda_5$ sind noch im Bereich, kommen aber nicht vor. |
| $3797\cdot 3 : \lambda_2(3\cdot 4),\ \lambda_3(1)$ | |
| $h = 3820\cdot 9 : \lambda_2(1),\ \lambda_3(1)$ | $\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_6$ sind noch im Bereich, finden sich aber nicht vor. |
| $h = 3878\cdot 1 : \lambda_2(1),\ \lambda_3(3)$ | $\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, obzwar im Bereich gelegen, kommen nicht vor. |
| $h = 4009\cdot 0 : \lambda_3(1),\ \lambda_4(1)$ | $\lambda_2$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen |
| $4016\cdot 7 : \lambda_2(1),\ \lambda_3(1)$ | $\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen |
| $4019\cdot 6 : \lambda_3(1\cdot 2),\ \lambda_4(1)$ | $\lambda_2$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen |
| $4158\cdot 5 : \lambda_4(1\cdot 2),\ \lambda_5(2)$ | $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen |
| $4177\cdot 6 : \lambda_5(1),\ \lambda_6(2)$ | $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen |
| $4189\cdot 2 : \lambda_4(2),\ \lambda_5(2)$ | $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen |
| $4202\cdot 1 : \lambda_2(2),\ \lambda_3(3\cdot 4)$ | $\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen |
| $4238\cdot 0 : \lambda_6(1),\ \lambda_7(1)$ | $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_8$ fehlen |

| Angstr. Scala | | |
|---|---|---|
| $h = 4848 \cdot 2$ | $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$ | $\lambda_1$, $\lambda_2$ liegen ausserhalb, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen innerhalb des Bereiches. |
| $4850 \cdot 0$ | $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(1)$ | |
| $4914 \cdot 7$ | $\lambda_3(2)$, $\lambda_4(1)$ | |
| $4945 \cdot 6$ | $\lambda_3(6)$, $\lambda_4(1)$ | |
| $4969 \cdot 1$ | $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(1 \cdot 2)$ | |
| $5031 \cdot 7$ | $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(2 \cdot 3)$ | |
| $5041 \cdot 8$ | $\lambda_3(3 \cdot 4)$, $\lambda_4(2)$ | |
| $5043 \cdot 4$ | $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$ | |
| $5073 \cdot 8$ | $\lambda_3(1 \cdot 2)$, $\lambda_4(1)$ | |
| $5093 \cdot 0$ | $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(4)$ | |
| $5101 \cdot 9$ | $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$ | |
| $5158 \cdot 2$ | $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$ | |
| $5168 \cdot 3$ | $\lambda_3(1 \cdot 2)$, $\lambda_4(3)$ | |
| $5323 \cdot 3$ | $\lambda_3(1 \cdot 2)$, $\lambda_4(3)$ | |
| $5403 \cdot 1$ | $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(6)$ | $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ liegen ausserhalb, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen innerhalb des Bereiches. |
| $5469 \cdot 2$ | $\lambda_4(1 \cdot 2)$, $\lambda_5(1)$ | |
| $5512 \cdot 0$ | $\lambda_4(1 \cdot 2)$, $\lambda_5(3 \cdot 4)$ | |
| $5621 \cdot 3$ | $\lambda_4(4)$, $\lambda_5(6)$ | |

*b)* Zweigliedrige Reihen mit nicht unmittelbar aufeinanderfolgenden Gliedern.

| Angstr. Scala | | |
|---|---|---|
| $h = 3414 \cdot 3$ | $\lambda_1(1 \cdot 2)$, $\lambda_3(1)$ | $\lambda_2$ fehlt im Hasselberg'schen Spectrum; $\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fallen ausserhalb seines Bereiches. |
| $3419 \cdot 4$ | $\lambda_1(2)$, $\lambda_3(1 \cdot 2)$ | |
| $3444 \cdot 9$ | $\lambda_1(1 \cdot 2)$, $\lambda_3(8)$ ? | |
| $3616 \cdot 8$ | $\lambda_2(2)$, $\lambda_4(4)$ | $\lambda_1$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ liegen ausserhalb des Bereiches; $\lambda_3$ fehlt darin. |
| $3628 \cdot 1$ | $\lambda_2(2 \cdot 3)$, $\lambda_4(1 \cdot 2)$ | |
| $3631 \cdot 0$ | $\lambda_2(1 \cdot 2)$, $\lambda_4(1 \cdot 2)$ | |
| $3641 \cdot 7$ | $\lambda_2(2)$, $\lambda_4(1 \cdot 2)$ | |
| $3649 \cdot 6$ | $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1)$ | |
| $3698 \cdot 8$ | $\lambda_2(2)$, $\lambda_4(2 \cdot 3)$ | |
| $3700 \cdot 3$ | $\lambda_2(5)$, $\lambda_4(1 \cdot 2)$ | |
| $3701 \cdot 8$ | $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1 \cdot 2)$ | |
| $3765 \cdot 0$ | $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(2)$ | $\lambda_3$, $\lambda_5$ fehlen; die übrigen Glieder liegen ausserhalb des Bereiches. |

| Angstr. Scala | |
|---|---|
| $k = 3773 \cdot 9 : \lambda_3(1 \cdot 2), \lambda_5(1)$ | $\lambda_2, \lambda_4$ fehlen, die übrigen fallen ausserhalb. |
| $3806 \cdot 3 : \lambda_2(2), \quad \lambda_5(1)$ | $\lambda_3, \lambda_4$ fehlen etc. |
| $3816 \cdot 9 : \lambda_2(1), \quad \lambda_5(3)$ | $\lambda_3, \lambda_4, \lambda_6$ fehlen etc. |
| $3835 \cdot 2 : \lambda_2(3), \quad \lambda_5(6)$ | $\lambda_3, \lambda_4, \lambda_6$ fehlen etc. |
| $3836 \cdot 3 : \lambda_3(4), \quad \lambda_5(2 \cdot 3)$ | $\lambda_2, \lambda_4, \lambda_6$ fehlen etc. |
| $3878 \cdot 7 : \lambda_3(3), \quad \lambda_5(2)$ | $\lambda_2, \lambda_4, \lambda_6$ und $\lambda_7$ fehlen etc. |
| $3927 \cdot 9 : \lambda_2(2), \quad \lambda_4(1)$ | Bloss $\lambda_1$ liegt ausserhalb des Bereiches; alle übrigen Glieder $\lambda_3, \lambda_5, \lambda_6, \lambda_7, \lambda_8$ fehlen. |
| $3947 \cdot 5 : \lambda_2(3), \quad \lambda_4(<1)$ | |
| $3990 \cdot 9 : \lambda_2(1), \quad \lambda_4(3)$ | |
| $3994 \cdot 9 : \lambda_4(1), \quad \lambda_8(2 \cdot 3)$ | Bloss $\lambda_1$ fällt ausserhalb des Bereiches etc. |
| $4001 \cdot 8 : \lambda_2(2 \cdot 3), \lambda_7(2 \cdot 3)$ | |
| $4007 \cdot 4 : \lambda_2(1), \quad \lambda_8(3)$ | |
| $4013 \cdot 2 : \lambda_4(1), \quad \lambda_7(3)$ | Von den acht ersten hier in Betracht gezogenen Gliedern liegt nur $\lambda_1$ ausserhalb des Bereiches des von Dr. Hasselberg gegebenen Spectrums. |
| $4040 \cdot 9 : \lambda_2(4), \quad \lambda_8(2 \cdot 3)$ | |
| $4057 \cdot 1 : \lambda_2(1), \quad \lambda_4(1)$ | |
| $4070 \cdot 7 : \lambda_2(1), \quad \lambda_4(4)$ | |
| $4170 \cdot 1 : \lambda_4(1 \cdot 2), \lambda_7(1)$ | |
| $4190 \cdot 4 : \lambda_3(1), \quad \lambda_5(2)$ | |
| $4197 \cdot 8 : \lambda_3(2), \quad \lambda_6(1)$ | |
| $4209 \cdot 0 : \lambda_3(1 \cdot 2), \lambda_6(3)$ | |
| $4216 \cdot 5 : \lambda_3(1), \quad \lambda_6(3)$ | |
| $4219 \cdot 5 : \lambda_2(2 \cdot 3), \lambda_6(1)$ | |
| $4342 \cdot 8 : \lambda_2(2), \quad \lambda_4(1 \cdot 2)$ | |
| $4344 \cdot 8 : \lambda_2(4), \quad \lambda_3(1)$ | |
| $4376 \cdot 5 : \lambda_2(4), \quad \lambda_4(1)$ | |
| $4457 \cdot 1 : \lambda_2(1), \quad \lambda_4(4)$ | |
| $4461 \cdot 9 : \lambda_2(4), \quad \lambda_4(1)$ | |
| $4515 \cdot 4 : \lambda_2(4), \quad \lambda_4(3)$ | |
| $4613 \cdot 2 : \lambda_2(1 \cdot 2), \lambda_3(1)$ | |
| $4621 \cdot 1 : \lambda_2(3 \cdot 4), \lambda_4(2)$ | |
| $4630 \cdot 2 : \lambda_2(3 \cdot 4), \lambda_6(2)$ | |
| $4668 \cdot 2 : \lambda_2(4), \quad \lambda_6(3)$ | |

Angstr. Scala

$h = 4835 \cdot 7 : \lambda_2(3 \cdot 4),\ \lambda_5(3)$
$4874 \cdot 8 : \lambda_3(1),\ \lambda_5(2)$
$4885 \cdot 4 : \lambda_3(1),\ \lambda_5(1)$
$4932 \cdot 0 : \lambda_3(4),\ \lambda_6(2)$
$4965 \cdot 2 : \lambda_3(1),\ \lambda_5(1)$
$4990 \cdot 4 : \lambda_3(1),\ \lambda_5(3 \cdot 4)$
$5002 \cdot 5 : \lambda_3(1),\ \lambda_4(2 \cdot 3)$
$5105 \cdot 7 : \lambda_3(1),\ \lambda_4(1)$
$5110 \cdot 6 : \lambda_3(1),\ \lambda_6(1 \cdot 2)$
$5115 \cdot 4 : \lambda_3(3 \cdot 4),\ \lambda_6(1)$
$5173 \cdot 4 : \lambda_3(1 \cdot 2),\ \lambda_5(3)$
$5177 \cdot 8 : \lambda_3(2),\ \lambda_5(1)$
$5185 \cdot 6 : \lambda_3(3 \cdot 4),\ \lambda_5(1)$
$5204 \cdot 6 : \lambda_3(3),\ \lambda_4(2 \cdot 3)$
$5292 \cdot 5 : \lambda_3(1 \cdot 2),\ \lambda_6(1)$

Bloss $\lambda_1$, $\lambda_2$ liegen ausserhalb des Bereiches etc.

$5399 \cdot 2 : \lambda_4(3),\ \lambda_6(3 \cdot 4)$
$5413 \cdot 2 : \lambda_4(3 \cdot 4),\ \lambda_5(4)$
$5467 \cdot 6 : \lambda_4(1 \cdot 2),\ \lambda_6(2 \cdot 3)$
$5539 \cdot 7 : \lambda_4(1),\ \lambda_6(2 \cdot 3)$
$5683 \cdot 9 : \lambda_4(1 \cdot 2),\ \lambda_5(3)$

$\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ liegen ausserhalb des Bereiches etc.

$5786 \cdot 3 : \lambda_5(1 \cdot 2),\ \lambda_8(4)$
$5820 \cdot 2 : \lambda_5(1 \cdot 2),\ \lambda_8(3)$
$5839 \cdot 7 : \lambda_5(1),\ \lambda_7(1 \cdot 2)$

$\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_4$ liegen ausserhalb des Bereiches des Hasselberg'schen Spectrums.

Mit Rücksicht auf die weiten Abstände zwischen den minder brechbaren Linien des Spectrums dürften die meisten der obigen binären Reihen, deren Glieder in den Bereich der minder brechbaren Linien fallen, wirkliche Balmer'sche Reihen sein.

*A.* Die am besten verbürgten, aus mindestens drei unmittelbar aufeinanderfolgenden Gliedern bestehenden Balmer'schen Reihen des Hasselberg'schen Spectrums sind:

Angstr. Scala

$h =$ 3412·9 : $\lambda_1$(1·2), $\lambda_2$(2), $\lambda_3$(2)
3418·2 : $\lambda_1$(1·2), $\lambda_2$(2), $\lambda_3$(4)
3421·4 : $\lambda_1$(1·2), $\lambda_2$(2), $\lambda_3$(1)
3431·0 : $\lambda_1$(2), $\lambda_2$(2·3), $\lambda_3$(1·2)
3498·4 : $\lambda_1$(3·4), $\lambda_2$(2), $\lambda_3$(1·2)
3500·3 : $\lambda_1$(1·2), $\lambda_2$(1), $\lambda_3$(1)
3532·6 : $\lambda_1$(1), $\lambda_2$(1), $\lambda_3$(1·2)

} Die folgenden Glieder $\lambda_4$, $\lambda_5$ etc. liegen nicht mehr im Bereiche des Hasselberg'schen Spectrums.

$h =$ 3645·5 : $\lambda_2$(.), $\lambda_3$(.), $\lambda_4$(.). Die ursprüngliche Balmer'sche Hauptreihe, von welcher die übrigen Glieder $\lambda_1$, $\lambda_5$, $\lambda_6$ etc. wohlbekannt sind, aber ausserhalb des betrachteten Linienbereiches liegen.

$h =$ 3696·2 : $\lambda_2$(5), $\lambda_3$(2), $\lambda_4$(2)
3704·1 : $\lambda_2$(2), $\lambda_3$(1·2), $\lambda_4$(1)
3717·0 : $\lambda_2$(3), $\lambda_3$(1), $\lambda_4$(3)

} Alle übrigen Glieder sind noch unbekannt und liegen ausserhalb des Bereiches.

**3731·5** : $\lambda_2$(1), $\lambda_3$($<$1), $\lambda_4$(2), $\lambda_5$(2)
**3732·7** : $\lambda_2$(1), $\lambda_3$(1), $\lambda_4$(3·4), $\lambda_5$(1)
**3737·1** : $\lambda_2$(1), $\lambda_3$(1·2), $\lambda_4$(6), $\lambda_5$(4)

} Alle übrigen Glieder sind noch unbekannt und liegen ausserhalb des Bereiches.

3742·0 : $\lambda_2$(1·2), $\lambda_3$(1·2), $\lambda_4$(2·3) } $\lambda_5$ fehlt im Bereiche, die übrigen Glieder liegen ausserhalb.

**3761·7** : $\lambda_2$(3), $\lambda_3$(1), $\lambda_4$(1), $\lambda_5$(1) } Die übrigen Glieder liegen ausserhalb des Bereiches.

3762·6 : $\lambda_3$(1), $\lambda_4$(2), $\lambda_5$(1·2) } $\lambda_2$ fehlt im Bereiche.

3981·6 : $\lambda_2$(2), $\lambda_3$(1), $\lambda_4$(1) } $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen im Bereiche.

4028·6 : $\lambda_3$(2), $\lambda_4$(1·2), $\lambda_5$(1) } $\lambda_2$ und $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen etc.

**4050·3** : $\lambda_2$(2), $\lambda_3$(2), $\lambda_4$(2), $\lambda_5$(1·2) } $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen.

4095·0? : $\lambda_2$? (Hg), $\lambda_3$(3), $\lambda_4$(1·2). Die folgenden Glieder fehlen. Diese Reihe gehört nur dann hierher, wenn die Quecksilberlinie 5459·9 (Hasselberg) eine Wasserstofflinie verdeckt.

4144·3 : $\lambda_2$(1·2), $\lambda_3$(5), $\lambda_4$(2·3) } $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen }
**4146·4** : $\lambda_2$(1), $\lambda_3$(1), $\lambda_4$(2), $\lambda_5$(1), $\lambda_6$(1) } $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen }
4159·8 : $\lambda_2$(1), $\lambda_3$(1), $\lambda_4$(2) } $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen }

Angstr. Scala

$h =$ **4163·3** : $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(<1)$ { $\lambda_7$ und $\lambda_8$ fehlen }
**4179·3** : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_6(1)$ { $\lambda_2$ nebst $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen }
4185·5 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(2\cdot3)$, $\lambda_5(2)$ { $\lambda_2$ nebst $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen }
**4194·0** : $\lambda_4(4)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(3\cdot4)$ { $\lambda_2$, $\lambda_3$ und $\lambda_8$ fehlen }

4201·2 : $\lambda_5(2\cdot3)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(1)$
4206·7 : $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(2\cdot3)$, $\lambda_7(1)$
} $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_8$ fehlen; bloss $\lambda_1$ fällt ausserhalb des Bereiches.

**4239·8** : $\lambda_3(2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(3)$, $\lambda_8(2\cdot3)$ { nur das Glied $\lambda_2$ fehlt innerhalb des Bereiches, da $\lambda_1$ ausserhalb desselben liegt.

**4303·3** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(1\cdot2)$
**4428·6** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2)$
} $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen.

**4551·9** : $\lambda_2(5)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(1\cdot2)$, $\lambda_8(1\cdot2)$ { $\lambda_1$ liegt ausserhalb des Bereiches }

**4618·8** : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(3\cdot4)$, $\lambda_5(3)$ { $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen }
4647·3 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(2)$ { $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen }
**4702·6** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(3)$ { nur $\lambda_7$ und $\lambda_8$ fehlen }
4952·0 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$
4953·9 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$
} $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen im Bereiche; $\lambda_1$, $\lambda_2$ liegen ausserhalb.

**4976·6** : $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(2)$ { Bloss $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen innerhalb des Bereiches.

4995·0 : $\lambda_3(3\cdot4)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$
5033·1 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(4)$
5044·9 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$
5077·4 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(1)$
5153·1 : $\lambda_3(6)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(4)$
5166·4 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(6)$, $\lambda_5(2\cdot3)$
} $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen, während $\lambda_1$, $\lambda_2$ ausserhalb des Bereiches fallen.

**5170·1** : $\lambda_3(2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2\cdot3)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(1)$, $\lambda_8(2)$ { $\lambda_1$ und $\lambda_2$ liegen ausserhalb des Bereiches }

5266·3 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_5(4)$ { $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen }

**5269·4** : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(1)$ { $\lambda_7$ und $\lambda_8$ fehlen }

5432·9 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(1)$
5440·6 : $\lambda_4(6)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(1)$
5452·9 : $\lambda_4(6)$, $\lambda_5(5)$, $\lambda_6(1)$
} Es fehlen nur $\lambda_7$, $\lambda_8$, indem $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ bereits ausserhalb des Bereiches liegen.

Angstr. Scala

$h =$ 5458·1 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(3\cdot4)$ }
5481·7 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(1)$ } Es fehlen nur $\lambda_7$, $\lambda_8$, indem $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ bereits ausserhalb des Bereiches liegen.
5507·9 : $\lambda_4(3)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(1)$ }

**5770·3** : $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(5)$, $\lambda_8(1)$ } $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_4$ fallen ausserhalb des Bereiches.

5783·4 : $\lambda_5(3\cdot4)$, $\lambda_6(2\cdot3)$, $\lambda_7(1)$ } $\lambda_8$ fehlt; $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_4$ liegen ausserhalb des Bereiches.

*B.* Die am besten verbürgten, aus drei und mehr, jedoch nicht durchwegs unmittelbar aufeinanderfolgenden Gliedern bestehenden Balmer'schen Reihen des Hasselberg'schen Wasserstoffspectrums sind endlich:

Angstr. Scala

$h =$ 3810·8 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_6(1)$ } $\lambda_4$, $\lambda_5$ fehlen im Bereiche des Hasselberg'schen Spectrums

3821·8 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(2)$, $\lambda_5(2\cdot3)$ }
3824·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_5(1\cdot2)$ } $\lambda_4$, $\lambda_6$ fehlen etc.

3831·5 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_3(2)$, $\lambda_6(2\cdot3)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$ fehlen)
**3840·2** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_4$ fehlt)
3845·0 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(2)$, $\lambda_6(8)$ }
3848·8 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$ fehlen)
3852·5 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_5(3\cdot4)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_4$ fehlen)
3856·7 : $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_5(3\cdot4$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$ fehlen)
3880 7 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_7(1)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_6$ fehlen)
3886·5 : $\lambda_3(3\cdot4)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_2$, $\lambda_4$, $\lambda_7$ fehlen)
**3892·4** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_7(1)$ } ($\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)
3899·4 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_8(3)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen }
**3901·2** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_6(2\cdot3)$ }
**3962·9** : $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
3988·0 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_4(2\cdot3)$, $\lambda_7(3\cdot4)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$ und $\lambda_8$ fehlen)
3989·7 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_8(3)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$ und $\lambda_7$ fehlen)
3996·5 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_7(6)$, $\lambda_8(1\cdot2)$ } ($\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$ fehlen)
**3998·0** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_7(1\cdot2)$, $\lambda_8(1\cdot2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$ fehlen)
4000·7 : $\lambda_3(2\cdot3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_7(2)$ }
4018·2 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_7(1)$ } ($\lambda_2$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)

Angstr. Scala

$h =$ 4023·7 : $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_7(2)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_6$ und $\lambda_8$ fehlen)

**4029·8** : $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_5(1\cdot2)$, $\lambda_8(2)$ } ($\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen }

4042·8 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(2)$, $\lambda_8(1)$ } $\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen }

4043·5 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_8(4)$ } $\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen }

4054·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_8(2)$ } $\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen }

4056·1 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(2)$ }
4128·5 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

**4165·5** : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_8(3)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_7$ fehlen)

**4166·7** : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(1\cdot2)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_8(10)$ } ($\lambda_2$, $\lambda_4$, $\lambda_7$ fehlen)

**4171·8** : $\lambda_3(3)$, $\lambda_5(1\cdot2)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(1\cdot2)$ } ($\lambda_2$, $\lambda_4$, $\lambda_8$ fehlen)

4181·6 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(3)$ } $\lambda_2$, $\lambda_4$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen }

4191·5 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_2$, $\lambda_4$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

4198·7 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_7(2\cdot3)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)

4203·6 : $\lambda_5(2)$, $\lambda_7(1)$, $\lambda_8(2)$ } ($\lambda_2$, $\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_6$ fehlen)

4205·9 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_5(4)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

4208·0 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

**4211·6** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_6(1\cdot2)$, $\lambda_8(1)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_7$ fehlen)

4213·4 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_2$, $\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

4223·1 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(<1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_8$ fehlen)

**4240·7** : $\lambda_2(3)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

**4242·7** : $\lambda_2(2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_7(1)$, $\lambda_8(1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$ fehlen)

**4245·4** : $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_3(4\cdot5)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(2)$, $\lambda_8(1)$ } ($\lambda_5$ fehlt)

**4252·4** : $\lambda_2(2)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_7(2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)

**4256·6** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3\cdot4)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_7(1)$ } ($\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)

**4299·8** : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_4(2\cdot3)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_7(2)$, $\lambda_8(1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$ fehlen)

4304·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_7(2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)

4333·4 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_5(4)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen }

4360·8 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_8(1\cdot2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen)

4385·5 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(5)$, $\lambda_6(1\cdot2)$ }
4392·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(1\cdot2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

4394·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1\cdot2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

**4401·8** : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_7(4)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)

4416·1 : $\lambda_2(6)$, $\lambda_4(2\cdot3)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

4420·0 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_5(2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

**4423·0** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(4)$, $\lambda_7(2\cdot3)$ } ($\lambda_5$, $\lambda_8$ fehlen)

4425·1 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)

4451·5 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_7(3)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)

Angstr. Scala

$h =$ 4481·0 : $\lambda_2(5)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_6(2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
4486·5 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(1 \cdot 2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
4492·5 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_4(4 \cdot 5)$, $\lambda_8(2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen)
4504·7 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(3 \cdot 4)$, $\lambda_5(2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
4508·3 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1 \cdot 2)$, $\lambda_7(1 \cdot 2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)
4535·6 : $\lambda_2(2 \cdot 3)$, $\lambda_4(2\ 3)$, $\lambda_5(2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
4539·0 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(1 \cdot 2)$, $\lambda_6(1 \cdot 2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
4563·0 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2 \cdot 3)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
**4571·6** : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(2 \cdot 3)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_8(2 \cdot 3)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen)
4590·6 : $\lambda_2(6)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_8(1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen)
**4604·4** : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_8(2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen }
4625·4 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_6(5)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
4627·3 : $\lambda_2(2 \cdot 3)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
4631·9 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_7(3)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)
4636·5 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_7(1)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_3$, $\lambda_8$ fehlen)
**4649·0** : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_7(2)$, $\lambda_8(1 \cdot 2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_5$, $\lambda_6$ fehlen)
**4650·4** : $\lambda_2(1 \cdot 2)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(3 \cdot 4)$, $\lambda_6(1)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
4712·7 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(1)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_6$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
**4723·0** : $\lambda_2(3 \cdot 4)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2 \cdot 3)$, $\lambda_7(2 \cdot 3)$ } ($\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)
4725·7 : $\lambda_2(1 \cdot 2)$, $\lambda_3(2 \cdot 3)$, $\lambda_6(3)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
**4743·0** : $\lambda_2(4)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(2 \cdot 3)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_7(1 \cdot 2)$ } ($\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)
4753·0 : $\lambda_2(1 \cdot 2)$, $\lambda_3(2)$, $\lambda_6(1 \cdot 2)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen)
4795·7 : $\lambda_2(1 \cdot 2)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_8(2)$ } ($\lambda_3$, $\lambda_4$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen)
**4817·1** : $\lambda_2(1 \cdot 2)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_7(3 \cdot 4)$ } ($\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen)
4821·3 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_6(2 \cdot 3)$, $\lambda_7(1 \cdot 2)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_8$ fehlen; $\lambda_1$ und $\lambda_2$ liegen bereits ausserhalb des Bereiches des Hasselberg'schen Spectrums)
4858·9 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_8(2)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen etc.)
4869·8 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_7(1 \cdot 2)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen etc.)
4887·7 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_6(2)$ } ($\lambda_5$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen etc.)
4899·1 : $\lambda_3(2 \cdot 3)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(2)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_8$ fehlen etc.)
**4901·6** : $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(1)$ } ($\lambda_5$, $\lambda_8$ fehlen etc.)
4942·3 : $\lambda_3(6)$, $\lambda_6(3)$, $\lambda_7(2)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_5$, $\lambda_8$ fehlen etc.
4950·3 : $\lambda_3(1 \cdot 2)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_8(1)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen etc.)
4959·9 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_6(3)$, } ($\lambda_4$, $\lambda_7$, $\lambda_8$ fehlen etc.)
4963·6 : $\lambda_3(2 \cdot 3)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_8(1)$ }
4982·2 : $\lambda_3(5)$, $\lambda_5(3 \cdot 4)$, $\lambda_8(1)$ } ($\lambda_4$, $\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen etc.)

Angstr. Scala

$h =$ 4987·8 : $\lambda_3(5), \lambda_4(4), \lambda_8(3·4)$ } ($\lambda_5, \lambda_6, \lambda_7$ fehlen etc.)
4996·9 : $\lambda_3(4), \lambda_4(1), \lambda_7(2)$ } ($\lambda_5, \lambda_6, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5005·4** : $\lambda_3(3·4), \lambda_4(1), \lambda_7(3), \lambda_8(2)$ } ($\lambda_5, \lambda_6$ fehlen etc.)
5008·8 : $\lambda_3(3), \lambda_5(1), \lambda_6(1)$ } ($\lambda_4, \lambda_7, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5018·8** : $\lambda_3(5), \lambda_4(1), \lambda_5(1), \lambda_8(2)$ } ($\lambda_6, \lambda_7$ fehlen etc.)
**5029·8** : $\lambda_3(3), \lambda_4(2), \lambda_6(2·3), \lambda_7(3)$ } ($\lambda_5, \lambda_8$ fehlen etc.)
5049·4 : $\lambda_3(1), \lambda_5(4), \lambda_6(2)$ } ($\lambda_4, \lambda_7, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5054·9** : $\lambda_3(6), \lambda_5(4), \lambda_6(1), \lambda_7(2), \lambda_8(3)$ } ($\lambda_4$ fehlt etc.)
**5057·1** : $\lambda_3(4), \lambda_5(1), \lambda_6(1), \lambda_7(1)$ } ($\lambda_4, \lambda_8$ fehlen etc.)
5063·0 : $\lambda_3(4), \lambda_4(1·2), \lambda_6(2)$ } ($\lambda_5, \lambda_7, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5079·3** : $\lambda_3(2·3), \lambda_4(1·2), \lambda_7(1), \lambda_8(3)$ } ($\lambda_5, \lambda_6$, fehlen etc.)
5096·1 : $\lambda_3(3), \lambda_4(1·2), \lambda_8(2)$ } ($\lambda_5, \lambda_6, \lambda_7$ fehlen etc.)
5098·6 : $\lambda_3(5), \lambda_5(2·5), \lambda_6(1)$ } ($\lambda_4, \lambda_7, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5107·1** : $\lambda_3(5), \lambda_5(1), \lambda_7(2), \lambda_8(1)$ } $\lambda_4, \lambda_6$ fehlen etc.)
5118·2 : $\lambda_3(1), \lambda_5(1·2), \lambda_6$(Hg?), $\lambda_8(1)$ } $\lambda_4$, ($\lambda_6$?), $\lambda_7$ fehlen etc.)

Es scheint, dass die Quecksilberlinie bei 5459·9 (Hasselberg) die Wasserstofflinie $\lambda_6$ dieser Reihe verdeckt.

Angstr. Scala

$h =$ 5119·8 : $\lambda_3(4), \lambda_4(3·4), \lambda_7(2)$ } ($\lambda_5, \lambda_6, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5121·9** : $\lambda_3(2), \lambda_4(1), \lambda_7(4), \lambda_8(2·3)$ } ($\lambda_5, \lambda_6$ fehlen etc.)
5130·7 : $\lambda_3(1), \lambda_4(1), \lambda_7(1)$ } ($\lambda_5, \lambda_6, \lambda_8$ fehlen etc.)
5133·9 : $\lambda_3(1), \lambda_5(1·2), \lambda_7(2)$ } ($\lambda_4, \lambda_6, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5141·5** : $\lambda_3(6), \lambda_4(4), \lambda_5(3), \lambda_7(1), \lambda_8(1)$ } ($\lambda_6$ fehlt etc.)
5156·9 : $\lambda_3(1), \lambda_5(1), \lambda_7(3·4)$ } ($\lambda_4, \lambda_6, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5160·2** : $\lambda_3(1·2), \lambda_5(1·2), \lambda_6(4), \lambda_7(1)$ }
**5162·3** : $\lambda_3(1·2), \lambda_5(1), \lambda_6(1), \lambda_7(1)$ } ($\lambda_4, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5175·5** : $\lambda_3(3·4), \lambda_4(3·4), \lambda_6(1), \lambda_8(1)$ } ($\lambda_5, \lambda_7$ fehlen etc.)
5180·6 : $\lambda_3(1), \lambda_5(3), \lambda_6(1·2)$ } ($\lambda_4, \lambda_7, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5187·1** : $\lambda_3(2), \lambda_4(4), \lambda_6(1), \lambda_7(1)$ } ($\lambda_5, \lambda_8$ fehlen etc.)
5206·9 : $\lambda_3(4), \lambda_5(2), \lambda_6(1·2)$ } ($\lambda_4, \lambda_7, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5208·4** : $\lambda_3(1·2), \lambda_4(1), \lambda_5(2), \lambda_8(3·4)$ } ($\lambda_6, \lambda_7$ fehlen etc.)
5228·1 : $\lambda_3(4), \lambda_5(1·2), \lambda_8(1)$ } ($\lambda_4, \lambda_6, \lambda_7$ fehlen etc.)
5277·9 : $\lambda_3(3), \lambda_4(5), \lambda_6(2·3)$ } ($\lambda_5, \lambda_7, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5289·1** : $\lambda_3(3·4), \lambda_5(3·4), \lambda_6(3), \lambda_7(1)$ } ($\lambda_4, \lambda_8$ fehlen etc.)
**5312·0** : $\lambda_3(4), \lambda_5(4), \lambda_6(2), \lambda_8(1)$ } ($\lambda_4, \lambda_7$ fehlen etc.)

Angstr. Scala

$h = $ **5371·4** : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_6(4)$, $\lambda_8(3\cdot4)$ } ($\lambda_7$ fehlt)
5395·1 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(5)$, $\lambda_7(1)$ } ($\lambda_5$, $\lambda_6$, $\lambda$ fehlen etc.)
5416·0 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_8(3)$ } ($\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen; $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ liegen bereits ausserhalb des Bereiches des Hasselberg'schen Spectrums)
**5428·7** : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_8(3)$ } $\lambda_7$ fehlt etc.)
**5456·2** : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_7(1)$, $\lambda_8(3\cdot4)$ } ($\lambda_6$ fehlt etc.)
5471·0 : $\lambda_4(2)$, $\lambda_6(4)$, $\lambda_8(1\cdot2)$ } ($\lambda_5$, $\lambda_7$ fehlen etc.)
5479·5 : $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(3\cdot4)$, $\lambda_8(1)$ } ($\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen etc.)
5487·2 : $\lambda_4(3\cdot4)$, $\lambda_5(5)$, $\lambda_7(1)$ } ($\lambda_6$, $\lambda_8$ fehlen etc.)
**5597·4** : $\lambda_4(3\cdot4)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_7(6)$, $\lambda_8(2\cdot3)$ } ($\lambda_6$ fehlt etc.)
5633·7 : $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(6)$, $\lambda_8(4)$ } ($\lambda_6$, $\lambda_7$ fehlen etc.)
5652·3 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_8(6)$ }
5709·1 : $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_6(3\cdot4)$, $\lambda_8(3\cdot4)$ } ($\lambda_5$, $\lambda_7$ fehlen etc.)

---

4. Da das von Dr. Hasselberg gegebene Spectrum weder nach der Seite der längeren, noch viel weniger nach der Seite der kürzeren Wellen vollständig ist, so kann nicht erwartet werden, dass die obige Zusammenstellung der in den Bereich dieses Spectrums fallenden Balmer'schen Reihen sämmtliche dem zusammengesetzten Wasserstoffspectrum überhaupt angehörige Reihen dieser Art enthalte, und zwar umso weniger, als selbst innerhalb des gegebenen Bereiches feine Linien vorkommen, wie z. B. die Reihe der feinen Linien zwischen $\lambda = 4514{\cdot}83$ und 4509·85 Angstr. Scala (d. h. zwischen 4515·58 und 4510·6 nach der Müller und Kempf'schen Scala), welche von Dr. Hasselberg nicht gemessen wurden.

Schon mit Rücksicht darauf, dass die Wellenlängen der letzterwähnten Linien nicht bekannt sind, können die Balmer'schen Reihen, zu welchen sie gehören, entweder gar nicht oder doch nur unvollständig abgeleitet werden. Die fehlenden Wellenlängen können nach der mir vorliegenden II. Tabelle, welche die ersten acht Glieder sämmtlicher, den gefundenen Mittelwerthen von $h$ entsprechenden Balmer'schen Reihen gibt und in der nächstfolgenden Abtheilung dieser Abhandlung veröffentlicht werden soll, eventuell entweder

als zweite Glieder $\lambda_2$ zu noch unbekannten Balmer'schen Reihen zwischen $h = 3364 \cdot 0$ und $h = 3386 \cdot 2$,

oder als dritte Glieder $\lambda_3$ zu solchen zwischen $h = 3761 \cdot 7$ und $h = 3892 \cdot 4$,

oder als vierte Glieder $\lambda_4$ zu solchen zwischen $h = 4009 \cdot 0$ und $h = 4013 \cdot 2$,

oder als fünfte Glieder $\lambda_5$ zu solchen zwischen $h = 4128 \cdot 5$ und $h = 4146 \cdot 4$,

oder als sechste Glieder $\lambda_6$ zu solchen zwischen $h = 4209 \cdot 0$ und $h = 4242 \cdot 7$,

oder als siebente Glieder zu solchen zwischen $h = 4256 \cdot 6$ und $h = 4299 \cdot 8$,

oder als achte Glieder zu solchen zwischen $h = 4304 \cdot 6$ und $h = 4333 \cdot 4$ gehören.

Die Existenz von weiteren noch unbekannten Balmer'schen Reihen wird übrigens auch durch den Umstand wahrscheinlich, dass nach der beigeschlossenen Tabelle I stellenweise zwischen zwei aufeinanderfolgenden Werthen von $h$ (beziehungsweise von $10^6 h^{-1}$) unverhältnissmässig grosse Differenzen auftreten, welche darauf hinzuweisen scheinen, dass es zwischen denselben liegende noch unbekannte Werthe von $h$ (beziehlich von $10^6 h^{-1}$) geben dürfte, welche neuen Balmer'schen Reihen entsprechen. Besonders grosse Lücken dieser Art finden sich z. B. zwischen

| | | | |
|---|---|---|---|
| $h = 3174 \cdot 9$ und | $h = 3255 \cdot 1$, | $h = 3500 \cdot 3$ und | $3532 \cdot 6$ |
| $h = 3556 \cdot 2$ und | $3616 \cdot 8$, | $h = 4095 \cdot 0$ und | $4128 \cdot 5$ |
| $h = 4256 \cdot 6$ und | $4299 \cdot 8$, | $h = 4304 \cdot 6$ und | $4333 \cdot 4$ |
| $h = 4668 \cdot 2$ und | $4702 \cdot 6$, | $h = 4753 \cdot 0$ und | $4795 \cdot 7$ |
| $h = 5228 \cdot 1$ und | $5266 \cdot 3$, | $h = 5323 \cdot 3$ und | $5371 \cdot 4$ |
| $h = 5539 \cdot 7$ und | $5597 \cdot 4$, | $h = 5652 \cdot 3$ und | $5683 \cdot 9$ |
| $h = 5709 \cdot 1$ und | $5770 \cdot 3$, | $h = 5786 \cdot 3$ und | $5820 \cdot 3$ |

Bedenkt man nun, dass von der ursprünglichen Balmer'schen Hauptreihe nur drei Glieder ($H_\beta$, $H_\gamma$ und $H_\delta$) in den Bereich des Hasselberg'schen Spectrums hineinfallen, obschon die ersten 14 Glieder dieser Reihe dem Wasserspectrum erwiesenermassen angehören, erwägt man ferner, dass nach der beiliegenden Tabelle I zahlreiche Balmer'sche Reihen mit

sieben, sechs, fünf, vier bis zu solchen mit drei und nur zwei Gliedern in dem Liniencomplexe des Hasselberg'schen Spectrums nachweisbar sind, so wird man trotz der oben angedeuteten und durch die Unvollständigkeit des Beobachtungsmateriales bedingten Lücken in dem Verzeichnisse der einschlägigen Balmer'schen Reihen berechtigter Weise nicht daran zweifeln können, erstens dass sich schon jetzt fast das ganze Spectrum in Balmer'sche Reihen auflösen lässt, welche durch die entsprechenden Werthe von $h$ (respective von $10^n h^{-1}$) charakterisirt sind, und dass zweitens die in den einzelnen Balmer'schen Reihen noch fehlenden Glieder (wenigstens innerhalb der am besten sichergestellten Reihen dieser Art) durch weitere zweckmässig angeordnete und sorgfältig durchgeführte Beobachtungen werden gefunden werden. Nur wird man mit Rücksicht auf die meist nur geringe Lichtstärke selbst der ersten Glieder der von der ursprünglichen Balmer'schen Hauptreihe verschiedenen Strahlenreihen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ etc. und im Hinblicke auf die, im Ganzen genommen, mit der zunehmenden Brechbarkeit der Strahlen (bei wachsender Dichtigkeit der Linien) abnehmende Intensität des Spectrums nicht erwarten dürfen, wie bei der Hauptreihe die ersten 14 Glieder auffinden zu können, sondern wird sich mit dem Nachweise einer desto geringeren Anzahl erster Glieder $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ etc. begnügen müssen, je geringer die Intensität derselben sein wird.

Ich werde im zweiten Theile dieser Abhandlung mit thunlichster Vollständigkeit und mit Berücksichtigung auch neuerer Messungen der Wasserstofflinien, wie z. B. jener des Herrn J. S. Ames (»On some Gaseous Spectra«, Phil. Magaz., July 1890), die noch unbekannten Linien des zusammengesetzten Wasserstoffspectrums für die mit diesem sich beschäftigenden Beobachter veröffentlichen. Um jedoch meine mit Hilfe der Induction und der mechanischen Analyse selbständig fortschreitenden spectrologischen Untersuchungen schon jetzt mit der experimentellen Spectralanalyse in innige Berührung zu bringen, stelle ich im Folgenden die Wellenlängen jenes Theiles der noch unbekannten Wasserstofflinien zusammen, welche sich auf Grund der von mir aufgefundenen vier- und mehrgliedrigen

Balmer'schen Reihen voraussagen lassen, und werde später einige Bemerkungen hinzufügen, welche mir für den wirklichen experimentellen Nachweis dieser, sowie der übrigen noch unbekannten, wenn auch noch so schwachen Linien des Wasserstoffes von Wichtigkeit zu sein scheinen.

Die vorausgesagten Wellenlängen sind sowohl in der Angström'schen Scala, in welcher sie durch die Analyse des Hasselberg'schen Spectrums unmittelbar erhalten wurden, als auch in der Müller- und Kempf'schen Scala gegeben, in welcher sie hauptsächlich nur noch mit den zufälligen Fehlern der Hasselberg'schen Messungen (in der Regel höchstens 0·2 bis 0·3 A. E.) behaftet sind. Sie sind nach den steigenden Werthen von $h$ geordnet, welche den Balmer'schen Reihen entsprechen, zu welchen sie gehören; das jeder Wellenlänge beigefügte Symbol $\lambda_n$ ($n = 1, 2, 3$ etc.) deutet ihre Stellung in der betreffenden Reihe an. Ich füge noch zur Erleichterung der Übersicht eine kleine Tabelle hinzu, welche in ihrer ersten Colonne die neuen Wellenlängen $\lambda_n$ (nach der Scala von Müller und Kempf) nach ihren abnehmenden Werthen geordnet, in der zweiten deren Stellenzeiger $n$, in der dritten die zugehörigen Werthe von $h$ (ebenfalls nach der Müller und Kempf'schen Scala) gibt.

### 5. Vorausgesagte, derzeit noch unbekannte Strahlen des zusammengesetzten Wasserstoffspectrums.

(A. = Angström's Scala, M. K. = Müller und Kempf's Scala.)

| Balmer'sche Reihe: $h =$ | Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung $\lambda_n$ in der betreffenden Balmer'schen Reihe |
|---|---|
| 3731·5 A.<br>3732·1 M. K. | $\lambda_1$ {6716·7 A. / 6717·8 M. K.}; $\lambda_6$ {3980·2 A. / 3980·9 M. K.}; $\lambda_7$ {3925·3 A. / 3925·9 M. K.};<br>$\lambda_8$ {3887·0 A. / 3887·6 M. K.} |
| 3732·7 A.<br>3733·3 M. K. | $\lambda_1$ {6718·9 A. / 6720·0 M. K.}; $\lambda_6$ {3981·6 A. / 3982·2 M. K.}; $\lambda_7$ {3926·7 A. / 3927·3 M. K.};<br>$\lambda_8$ {3888·3 A. / 3888·9 M. K.} |

| Balmer'sche Reihe: $k$ = | Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung $\lambda_n$ in der betreffenden Balmer'schen Reihe |
|---|---|
| 3737·1 A.<br>3737·7 M. K. | $\lambda_1$ {6726·8 A.<br>6727·9 M. K.}; $\lambda_6$ {3986·2 A.<br>3986·9 M. K.}; $\lambda_7$ {3931·2 A.<br>3931·8 M. K.};<br>$\lambda_8$ {3892·8 A.<br>3893·4 M. K. |
| 3761·7 A.<br>3762·3 M. K. | $\lambda_1$ {6771·0 A.<br>6772·1 M. K.}; $\lambda_6$ {4012·5 A.<br>4013·2 M. K.}; $\lambda_7$ {3957·1 A.<br>3957·7 M. K.};<br>$\lambda_8$ {3918·4 A.<br>3919·0 M. K. |
| 3840·2 A.<br>3840·8 M. K. | $\lambda_1$ {6912·4 A.<br>6913·5 M. K.}; $\lambda_4$ {4320·2 A.<br>4320·9 M. K.}; $\lambda_7$ {4039·7 A.<br>4040·4 M. K.};<br>$\lambda_8$ {4000·2 A.<br>4000·9 M. K. |
| 3892·4 A.<br>3893·0 M. K. | $\lambda_1$ {7006·4 A.<br>7007·5 M. K.}; $\lambda_5$ {4238·4 A.<br>4239·1 M. K.}; $\lambda_6$ {4151·9 A.<br>4152·6 M. K.};<br>$\lambda_8$ {4054·6 A.<br>4055·3 M. K. |
| 3901·2 A.<br>3901·9 M. K. | $\lambda_1$ {7022·2 A.<br>7023·4 M. K.}; $\lambda_5$ {4248·1 A.<br>4248·8 M. K.}; $\lambda_7$ {4103·9 A.<br>4104·5 M. K.};<br>$\lambda_8$ {4063·8 A.<br>4064·4 M. K. |
| 3962·9 A.<br>3963·6 M. K. | $\lambda_1$ {7133·3 A.<br>7134·4 M. K.}; $\lambda_5$ {4315·2 A.<br>4315·9 M. K.}; $\lambda_7$ {4168·8 A.<br>4169·5 M. K.};<br>$\lambda_8$ {4128·0 A.<br>4128·7 M. K. |
| 3998·0 A.<br>3998·6 M. K. | $\lambda_1$ {7196·3 A.<br>7197·5 M. K.}; $\lambda_3$ {4759·5 A.<br>4760·2 M. K.}; $\lambda_5$ {4353·3 A.<br>4354·0 M. K.}<br>$\lambda_6$ {4264·5 A.<br>4265·2 M. K. |
| 4029·7 A.<br>4030·4 M. K. | $\lambda_1$ {7253·6 A.<br>7254·7 M. K.}; $\lambda_6$ {4298·4 A.<br>4299·1 M. K.}; $\lambda_7$ {4239·1 A.<br>4239·8 M. K. |
| 4050·3 A.<br>4050·9 M. K. | $\lambda_1$ {7290·5 A.<br>7291·6 M. K.}; $\lambda_6$ {4320·3 A.<br>4321·0 M. K.}; $\lambda_7$ {4260·7 A.<br>4261·4 M. K.};<br>$\lambda_8$ {4219·0 A.<br>4219·7 M. K. |
| 4146·4 A.<br>4147·1 M. K. | $\lambda_1$ {7463·5 A.<br>7464·7 M. K.}; $\lambda_7$ {4361·8 A.<br>4362·5 M. K.}; $\lambda_8$ {4319·1 A.<br>4319·8 M. K. |
| 4163·3 A.<br>4164·0 M. K. | $\lambda_1$ {7494·0 A.<br>7495·2 M. K.}; $\lambda_7$ {4379·6 A.<br>4380·3 M. K.}; $\lambda_8$ {4336·8 A.<br>4337·5 M. K. |

| Balmer'sche Reihe: $h =$ | Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung $\lambda_n$ in der betreffenden Balmer'schen Reihe |
|---|---|
| 4165·5 A.<br>4166·2 M.K. | $\lambda_1$ {7497·9 A.<br>7499·1 M.K.}; $\lambda_3$ {4958·9 A.<br>4959·7 M.K.}; $\lambda_5$ {4535·7 A.<br>4536·4 M.K.};<br>$\lambda_7$ {4381·8 A.<br>4382·5 M.K.} |
| 4166·7 A.<br>4167·4 M.K. | $\lambda_1$ {7500·0 A.<br>7501·2 M.K.}; $\lambda_2$ {5555·6 A.<br>5556·5 M.K.}; $\lambda_4$ {4687·5 A.<br>4688·3 M.K.};<br>$\lambda_7$ {4383·1 A.<br>4383·8 M.K.} |
| 4171·8 A.<br>4172·5 M.K. | $\lambda_1$ {7509·3 A.<br>7510·5 M.K.}; $\lambda_2$ {5562·5 A.<br>5563·4 M.K.}; $\lambda_4$ {4693·3 A.<br>4694·1 M.K.};<br>$\lambda_8$ {4345·7 A.<br>4346·4 M.K.} |
| 4179·3 A.<br>4179·9 M.K. | $\lambda_1$ {7522·7 A.<br>7523·9 M.K.}; $\lambda_2$ {5572·3 A.<br>5573·2 M.K.}; $\lambda_7$ {4396·4 A.<br>4397·1 M.K.};<br>$\lambda_8$ {4353·4 A.<br>4354·1 M.K.} |
| 4194·0 A.<br>4194·7 M.K. | $\lambda_1$ {7549·2 A.<br>7550·4 M.K.}; $\lambda_2$ {5592·0 A.<br>5592·9 M.K.}; $\lambda_3$ {4992·8 A.<br>4993·6 M.K.};<br>$\lambda_8$ {4368·7 A.<br>4369·4 M.K.} |
| 4211·6 A.<br>4212·3 M.K. | $\lambda_1$ {7581·0 A.<br>7582·2 M.K.}; $\lambda_4$ {4738·1 A.<br>4738·9 M.K.}; $\lambda_5$ {4586·0 A.<br>4586·8 M.K.};<br>$\lambda_7$ {4430·4 A.<br>4431·1 M.K.} |
| 4239·8 A.<br>4240·5 M.K. | $\lambda_1$ {7631·6 A.<br>7632·8 M.K.}; $\lambda_2$ {5653·1 A.<br>5654·0 M.K.} |
| 4240·7 A.<br>4241·4 M.K. | $\lambda_1$ {7633·3 A.<br>7634·5 M.K.}; $\lambda_4$ {4770·8 A.<br>4771·6 M.K.}; $\lambda_7$ {4461·0 A.<br>4461·7 M.K.};<br>$\lambda_8$ {4417·4 A.<br>4418·1 M.K.} |
| 4242·7 A.<br>4243·4 M.K. | $\lambda_1$ {7636·8 A.<br>7637·1 M.K.}; $\lambda_3$ {5050·8 A.<br>5051·6 M.K.}; $\lambda_6$ {4525·5 A.<br>4526·2 M.K.} |
| 4245·4 A.<br>4246·1 M.K. | $\lambda_1$ {7641·8 A.<br>7643·1 M.K.}; $\lambda_5$ {4622·8 A.<br>4623·6 M.K.} |
| 4252·4 A.<br>4253·1 M.K. | $\lambda_1$ {7654·3 A.<br>7655·6 M.K.}; $\lambda_3$ {5062·4 A.<br>5063·2 M.K.}; $\lambda_6$ {4535·9 A.<br>4536·6 M.K.} |
| 4256·6 A.<br>4257·3 M.K. | $\lambda_1$ {7661·8 A.<br>7663·1 M.K.}; $\lambda_5$ {4634·9 A.<br>4635·7 M.K.}; $\lambda_6$ {4540·3 A.<br>4541·0 M.K.} |

| Balmer'sche Reihe: $h =$ | Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung $\lambda_n$ in der betreffenden Balmer'schen Reihe |
|---|---|
| 4299·8 A.<br>4300·5 M.K. | $\lambda_1$ {7739·6 A. / 7740·9 M.K.}; $\lambda_3$ {5118·7 A. / 5119·5 M.K.}; $\lambda_6$ {4586·4 A. / 4587·2 M.K.} |
| 4303·3 A.<br>4304·0 M.K. | $\lambda_1$ {7746·0 A. / 7747·3 M.K.}; $\lambda_6$ {4590·2 A. / 4591·0 M.K.}; $\lambda_7$ {4526·9 A. / 4527·6 M.K.};<br>$\lambda_8$ {4482·6 A. / 4483·3 M.K.} |
| 4401·8 A.<br>4402·5 M.K. | $\lambda_1$ {7923·2 A. / 7924·5 M.K.}; $\lambda_3$ {5240·2 A. / 5241·1 M.K.}; $\lambda_6$ {4695·2 A. / 4696·0 M.K.};<br>$\lambda_8$ {4585·2 A. / 4585·9 M.K.} |
| 4423·0 A.<br>4423·7 M.K. | $\lambda_1$ {7961·4 A. / 7962·7 M.K.}; $\lambda_5$ {4816·2 A. / 4817·0 M.K.}; $\lambda_8$ {4607·3 A. / 4608·1 M.K.} |
| 4428·6 A.<br>4429·3 M.K. | $\lambda_1$ {7971·5 A. / 7972·8 M.K.}; $\lambda_6$ {4723·8 A. / 4724·6 M.K.}; $\lambda_7$ {4658·7 A. / 4659·4 M.K.};<br>$\lambda_8$ {4613·1 A. / 4613·9 M.K.} |
| 4551·9 A.<br>4552·7 M.K. | $\lambda_1$ {8193·5 A. / 8194·8 M.K.} |
| 4571·6 A.<br>4572·4 M.K. | $\lambda_1$ {8229·0 A. / 8230·3 M.K.}; $\lambda_3$ {5442·4 A. / 5443·3 M.K.} $\lambda_6$ {4876·4 A. / 4877·2 M.K.};<br>$\lambda_7$ {4809·1 A. / 4809·9 M.K.} |
| 4604·4 A.<br>4605·2 M.K. | $\lambda_1$ {8288·0 A. / 8289·3 M.K.}; $\lambda_3$ {5481·5 A. / 5482·4 M.K.}; $\lambda_6$ {4911·4 A. / 4912·2 M.K.};<br>$\lambda_7$ {4843·6 A. / 4844·4 M.K.} |
| 4618·8 A.<br>4619·6 M.K. | $\lambda_1$ {8313·9 A. / 8315·2 M.K.}; $\lambda_6$ {4926·7 A. / 4927·5 M.K.}; $\lambda_7$ {4858·8 A. / 4859·6 M.K.};<br>$\lambda_8$ {4811·3 A. / 4812·1 M.K.} |
| 4649·0 A.<br>4649·9 M.K. | $\lambda_1$ {8368·2 A. / 8369·6 M.K.}; $\lambda_3$ {5534·5 A. / 5535·4 M.K.}; $\lambda_5$ {5062·2 A. / 5063·0 M.K.};<br>$\lambda_6$ {4958·9 A. / 4959·7 M.K.} |
| 4650·4 A.<br>4651·1 M.K. | $\lambda_1$ {8370·7 A. / 8372·0 M.K.}; $\lambda_1$ {5231·7 A. / 5232·6 M.K.}; $\lambda_7$ {4892·0 A. / 4892·8 M.K.};<br>$\lambda_8$ {4844·1 A. / 4844·9 M.K.} |

| Balmer'sche Reihe: $h =$ | Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung $\lambda_n$ in der betreffenden Balmer'schen Reihe |
|---|---|
| 5079·3 A.<br>5080·2 M.K. | $\lambda_1$ 9142·8 A. / 9144·3 M.K.; $\lambda_2$ 6772·5 A. / 6773·6 M.K.; $\lambda_5$ 5530·8 A. / 5531·7 M.K.;<br>$\lambda_6$ 5418·0 A. / 5418·9 M.K. |
| 5107·1 A.<br>5107·9 M.K. | $\lambda_1$ 9192·7 A. / 9194·2 M.K.; $\lambda_2$ 6809·4 A. / 6810·5 M.K.; $\lambda_4$ 5745·5 A. / 5746·4 M.K.;<br>$\lambda_6$ 5447·5 A. / 5448·4 M.K. |
| 5121·9 A.<br>5122·8 M.K. | $\lambda_1$ 9219·4 A. / 9221·0 M.K.; $\lambda_2$ 6829·2 A. / 6830·3 M.K.; $\lambda_5$ 5577·2 A. / 5578·1 M.K.;<br>$\lambda_6$ 5463·4 A. / 5464·3 M.K. |
| 5141·5 A.<br>5142·4 M.K. | $\lambda_1$ 9254·7 A. / 9256·2 M.K.; $\lambda_2$ 6855·3 A. / 6856·4 M.K.; $\lambda_6$ 5484·3 A. / 5485·2 M.K. |
| 5160·2 A.<br>5161·1 M.K. | $\lambda_1$ 9288·5 A. / 9290·0 M.K.; $\lambda_2$ 6880·3 A. / 6881·4 M.K.; $\lambda_4$ 5805·3 A. / 5806·2 M.K.;<br>$\lambda_8$ 5375·3 A. / 5376·2 M.K. |
| 5162·3 A.<br>5163·1 M.K. | $\lambda_1$ 9292·1 A. / 9293·6 M.K.; $\lambda_2$ 6883·1 A. / 6884·2 M.K.; $\lambda_4$ 5807·6 A. / 4808·5 M.K.;<br>$\lambda_8$ 5377·4 A. / 5378·2 M.K. |
| 5170·1 A.<br>5170·9 M.K. | $\lambda_1$ 9306·1 A. / 9307·6 M.K.; $\lambda_2$ 6893·4 A. / 6894·5 M.K. |
| 5175·5 A.<br>5176·4 M.K. | $\lambda_1$ 9315·9 A. / 9317·4 M.K.; $\lambda_2$ 6900·7 A. / 6901·8 M.K.; $\lambda_5$ 5635·5 A. / 5636·0 M.K.;<br>$\lambda_7$ 5444·4 A. / 5445·3 M.K. |
| 5187·1 A.<br>5187·9 M.K. | $\lambda_1$ 9336·7 A. / 9338·2 M.K.; $\lambda_2$ 6916·1 A. / 6917·2 M.K.; $\lambda_5$ 5648·1 A. / 5649·0 M.K.;<br>$\lambda_8$ 5403·2 A. / 5404·1 M.K. |
| 5208·4 A.<br>5209·3 M.K. | $\lambda_1$ 9375·2 A. / 9376·7 M.K.; $\lambda_2$ 6944·6 A. / 6945·7 M.K.; $\lambda_6$ 5555·7 A. / 5556·6 M.K.;<br>$\lambda_7$ 5479·0 A. / 5479·9 M.K. |

| Balmer'sche Reihe: $h =$ | Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung $\lambda_n$ in der betreffenden Balmer'schen Reihe |
|---|---|
| 5269·4 A.<br>5270·3 M. K. | $\lambda_1$ {9484·9 A.<br>9486·5 M. K.}; $\lambda_2$ {7025·9 A.<br>7027·1 M. K.}; $\lambda_7$ {5543·1 A.<br>5544·0 M. K.};<br>$\lambda_8$ {5489·0 A.<br>5489·9 M. K. |
| 5289·1 A.<br>5289·9 M. K. | $\lambda_1$ {9520·3 A.<br>9521·9 M. K.}; $\lambda_2$ {7052·1 A.<br>7053·3 M. K.}; $\lambda_4$ {5950·2 A.<br>5951·2 M. K.};<br>$\lambda_8$ {5509·4 A.<br>5510·3 M. K. |
| 5312·0 A.<br>5312·9 M. K. | $\lambda_1$ {9561·6 A.<br>9563·2 M. K.}; $\lambda_2$ {7082·7 A.<br>7083·9 M. K.}; $\lambda_4$ {5976·0 A.<br>5977·0 M. K.};<br>$\lambda_7$ {5588·0 A.<br>5588·9 M. K. |
| 5371·4 A.<br>5372·3 M. K. | $\lambda_1$ {9668·5 A.<br>9670·1 M. K.}; $\lambda_2$ {7161·8 A.<br>7163·0 M. K.}; $\lambda_7$ {5650·4 A.<br>5651·3 M. K. |
| 5428·7 A.<br>5429·6 M. K. | $\lambda_1$ {9771·6 A.<br>9773·2 M. K.}; $\lambda_2$ {7238·2 A.<br>7239·4 M. K.}; $\lambda_3$ {6462·7 A.<br>6463·8 M. K.};<br>$\lambda_7$ {5710·7 A.<br>5711·6 M. K. |
| 5456·2 A.<br>5457·1 M. K. | $\lambda_1$ {9821·1 A.<br>9822·7 M. K.}; $\lambda_2$ {7274·9 A.<br>7276·1 M. K.}; $\lambda_3$ {6495·5 A.<br>6496·5 M. K.};<br>$\lambda_6$ {5819·9 A.<br>5820·9 M. K. |
| 5597·4 A.<br>5598·3 M. K. | $\lambda_1$ {10075·4 A.<br>10077·0 M. K.}; $\lambda_2$ {7463·2 A.<br>7464·4 M. K.}; $\lambda_3$ {6663·6 A.<br>6664·7 M. K.};<br>$\lambda_6$ {5970·6 A.<br>5971·6 M. K. |

## 6.

| Vorausgesagte Wellenlängen $\lambda_n$ = Müller und Kempf's Scala | Index $n$ = | Balmer'sche Reihe: $h$ = Müller und Kempf's Scala | Vorausgesagte Wellenlängen $\lambda_n$ = Müller und Kempf's Scala | Index $n$ = | Balmer'sche Reihe: $h$ = Müller und Kempf's Scala |
|---|---|---|---|---|---|
| 10077·0 | 1 | 5598·3 | 7924·5 | 1 | 4402·5 |
| 9822·7 | 1 | 5457·1 | 7747·3 | 1 | 4304·0 |
| 9773·2 | 1 | 5429·6 | 7740·9 | 1 | 4300·5 |
| 9670·1 | 1 | 5372·3 | 7663·1 | 1 | 4257·3 |
| 9563·2 | 1 | 5312·9 | 7655·6 | 1 | 4253·1 |
| 9521·9 | 1 | 5289·9 | 7643·1 | 1 | 4246·1 |
| 9486·5 | 1 | 5270·3 | 7637·1 | 1 | 4243·4 |
| 9376·7 | 1 | 5209·3 | 7634·5 | 1 | 4241·4 |
| 9338·2 | 1 | 5187·9 | 7632 8 | 1 | 4240·5 |
| 9317·4 | 1 | 5176·4 | 7582·2 | 1 | 4212·3 |
| 9307·6 | 1 | 5170·9 | 7550 4 | 1 | 4194·7 |
| 9293·6 | 1 | 5163·1 | 7523·9 | 1 | 4179·9 |
| 9290·0 | 1 | 5161·1 | 7510 5 | 1 | 4172·5 |
| 9256·2 | 1 | 5142·4 | 7501·2 | 1 | 4167·4 |
| 9221·0 | 1 | 5122·7 | 7499·1 | 1 | 4166·2 |
| 9194·2 | 1 | 5107·9 | 7495·2 | 1 | 4164·0 |
| 9144·3 | 1 | 5080·2 | *{7464·7 | 1 | 4147·1 |
| 9104·2 | 1 | 5057·9 | 7464·4 | 2 | 5598·3 |
| 9100·3 | 1 | 5055·7 | 7291·6 | 1 | 4050·9 |
| 9055·2 | 1 | 5030·6 | 7276·1 | 2 | 5457·1 |
| 9035·3 | 1 | 5019·6 | 7254·7 | 1 | 4030·4 |
| 9011·3 | 1 | 5006·2 | 7239·4 | 2 | 5429·6 |
| 8959·4 | 1 | 4977·4 | 7197·5 | 1 | 3998·6 |
| 8824·3 | 1 | 4902·4 | 7163·0 | 2 | 5372·3 |
| 8672·1 | 1 | 4817·9 | 7134·4 | 1 | 3963·6 |
| 8538·8 | 1 | 4743·8 | 7083·9 | 2 | 5312·9 |
| 8502·7 | 1 | 4723·7 | 7053·3 | 2 | 5289·9 |
| 8466·0 | 1 | 4703·4 | 7027·1 | 2 | 5270·3 |
| 8372·0 | 1 | 4651·1 | 7023·4 | 1 | 3901·9 |
| 8369·6 | 1 | 4649·8 | 7007·5 | 1 | 3893·0 |
| 8315·2 | 1 | 4619·6 | 6945·7 | 2 | 5209·3 |
| 8289·3 | 1 | 4605·2 | 6917·2 | 2 | 5187·9 |
| 8230·3 | 1 | 4572·4 | 6913·5 | 1 | 3840·8 |
| 8194·8 | 1 | 4552·7 | 6901·8 | 2 | 5176·4 |
| 7972·8 | 1 | 4429·3 | 6894·5 | 2 | 5170·9 |
| 7962·7 | 1 | 4423·7 | 6884·2 | 2 | 5163·1 |

| Vorausgesagte Wellenlängen $\lambda_n$ = Müller und Kempf's Scala | Index $n$ = | Balmer'sche Reihe: $h$ = Müller und Kempf's Scala | Vorausgesagte Wellenlängen $\lambda_n$ = Müller und Kempf's Scala | Index $n$ = | Balmer'sche Reihe: $h$ = Müller und Kempf's Scala |
|---|---|---|---|---|---|
| 6881 4 | 2 | 5161·1 | * {5556·6 | 6 | 5209·3 |
| 6856·4 | 2 | 5142·3 | {5556·5 | 2 | 4167·4 |
| 6830·3 | 2 | 5122·8 | 5544·0 | 7 | 5270·3 |
| 6810·5 | 2 | 5107·9 | 5535·4 | 3 | 4649·8 |
| 6773·6 | 2 | 5080·2 | 5531·7 | 5 | 5080·2 |
| 6772·1 | 1 | 3762·3 | 5510·3 | 8 | 5289·9 |
| 6743·8 | 2 | 5057·9 | 5489·9 | 8 | 5270·3 |
| 6740·9 | 2 | 5055·7 | 5485·2 | 6 | 5142·4 |
| 6727 9 | 1 | 3737·7 | 5482·4 | 3 | 4605·2 |
| 6720·0 | 1 | 3733·3 | 5479·9 | 7 | 5209·3 |
| 6717·8 | 1 | 3732·1 | 5477·8 | 5 | 5030·6 |
| 6707·5 | 2 | 5030 6 | 5464·3 | 6 | 5122·8 |
| 6692 8 | 2 | 5019·6 | 5451·2 | 5 | 5006·3 |
| 6675·0 | 2 | 5006·2 | 5448·4 | 6 | 5107·9 |
| 6664·7 | 3 | 5598·3 | 5445·3 | 7 | 5176·4 |
| 6636·6 | 2 | 4977·4 | 5443·3 | 3 | 4572·4 |
| 6536·5 | 2 | 4902·4 | 5418·9 | 6 | 5080·2 |
| 6496·5 | 3 | 5457 1 | 5404·1 | 8 | 5187·9 |
| 6463·8 | 3 | 5429·6 | 5378·2 | 8 | 5163·1 |
| 5977·0 | 4 | 5312·9 | 5376·2 | 8 | 5161·1 |
| 5971 6 | 6 | 5598·3 | 5354·2 | 6 | 5019·6 |
| 5951·2 | 4 | 5289 9 | 5340·0 | 6 | 5006·2 |
| 5820·9 | 6 | 5457·1 | 5338·1 | 5 | 4902·4 |
| 5808·5 | 4 | 5163·1 | 5280·3 | 7 | 5019·6 |
| 5806·2 | 4 | 5161·1 | 5268·6 | 8 | 5057·9 |
| 5746·4 | 4 | 5107 9 | 5246·1 | 5 | 4817·9 |
| 5711·6 | 7 | 5429·6 | 5241·1 | 3 | 4402·5 |
| 5690·1 | 4 | 5057·9 | 5240·3 | 8 | 5030·6 |
| 5687·6 | 4 | 5055·7 | 5236·0 | 7 | 4977·4 |
| 5654·0 | 2 | 4240·5 | 5232·6 | 4 | 4651·1 |
| 5651·3 | 7 | 5372·3 | 5184·8 | 8 | 4977·4 |
| 5649·0 | 5 | 5187·9 | 5139·0 | 6 | 4817·9 |
| 5636·5 | 5 | 5176·4 | 5119·5 | 3 | 4300·5 |
| 5592·9 | 2 | 4194·7 | 5106·6 | 8 | 4902·4 |
| 5588·9 | 7 | 5312·9 | * {5063·0 | 5 | 4649·8 |
| 5578·1 | 5 | 5122·8 | {5063·2 | 3 | 4253·1 |
| 5573·2 | 2 | 4179·9 | 5060·0 | 6 | 4743·8 |
| 5563·4 | 2 | 4172·5 | 5051·6 | 3 | 4243·4 |

| Vorausgesagte Wellenlängen $\lambda_n$ = Müller und Kempf's Scala | Index $n =$ | Balmer'sche Reihe: $h$ = Müller und Kempf's Scala | Vorausgesagte Wellenlängen $\lambda_n$ = Müller und Kempf's Scala | Index $n =$ | Balmer'sche Reihe: $h$ = Müller und Kempf's Scala |
|---|---|---|---|---|---|
| 5038·6 | 6 | 4723·7 | 4527·6 | 7 | 4304·0 |
| 5018·6 | 8 | 4817·9 | 4526·2 | 6 | 4243·4 |
| 4993·6 | 3 | 4194·7 | 4483·3 | 8 | 4304·0 |
| * {4959·7 | 3 | 4166·2 | 4461·7 | 7 | 4241·4 |
| {4959·7 | 6 | 4649·8 | 4431·1 | 7 | 4212·7 |
| 4947·7 | 7 | 4703·4 | 4418·1 | 8 | 4241·4 |
| 4941·4 | 8 | 4743·8 | 4397·1 | 7 | 4179·9 |
| 4927·5 | 6 | 4619·6 | 4383·8 | 7 | 4167·4 |
| 4920·5 | 8 | 4723·7 | 4382·5 | 7 | 4166·2 |
| 4912·2 | 6 | 4605·2 | 4380·3 | 7 | 4164·0 |
| 4899·3 | 8 | 4703·4 | 4369·4 | 8 | 4194·7 |
| 4892·8 | 7 | 4651·1 | 4362·5 | 7 | 4147·1 |
| 4877·2 | 6 | 4572·4 | * {4354·1 | 8 | 4180·9 |
| 4859·6 | 7 | 4619·6 | {4354·0 | 5 | 3998·6 |
| * {4844·9 | 8 | 4651·1 | 4346·4 | 8 | 4172·5 |
| {4844·4 | 7 | 4605·2 | 4337·5 | 8 | 4164·0 |
| 4817·0 | 5 | 4423·7 | * {4321·0 | 6 | 4050·9 |
| 4812·1 | 8 | 4619·6 | {4320·9 | 4 | 3840·8 |
| 4809·9 | 7 | 4572·4 | 4319·8 | 8 | 4147·1 |
| 4771·6 | 4 | 4241·4 | 4315·9 | 5 | 3963·6 |
| 4760·2 | 3 | 3998·6 | 4299·1 | 6 | 4030·4 |
| 4738·9 | 4 | 4212·3 | 4265·2 | 6 | 3998·6 |
| 4724·6 | 6 | 4429·3 | 4261·4 | 7 | 4050·9 |
| 4696·0 | 6 | 4402·5 | 4248·8 | 5 | 3901·9 |
| 4694·1 | 4 | 4172·5 | * {4239·8 | 7 | 4030·4 |
| 4688·3 | 4 | 4167·4 | {4239·1 | 5 | 3893·0 |
| 4659·4 | 7 | 4429·3 | 4219·7 | 8 | 4050·9 |
| 4635·7 | 5 | 4257·3 | 4169·5 | 7 | 3963·6 |
| 4623·6 | 5 | 4246·1 | 4152·6 | 6 | 3893·0 |
| 4613·9 | 8 | 4429·3 | 4128·7 | 8 | 3963·6 |
| 4608·1 | 8 | 4423·7 | 4104·5 | 7 | 3901·9 |
| 4591·0 | 6 | 4304·0 | 4064·4 | 8 | 3901·9 |
| * {4587·2 | 6 | 4300·5 | 4055·3 | 8 | 3893·0 |
| {4586·8 | 5 | 4212·3 | 4040·4 | 7 | 3840·8 |
| 4585·9 | 8 | 4402·5 | 4013·2 | 6 | 3762·3 |
| 4541·0 | 6 | 4257·3 | 4000·9 | 8 | 3840·8 |
| * {4536·6 | 6 | 4253·1 | 3986·9 | 6 | 3737·7 |
| {4536·4 | 5 | 4166·2 | 3982·2 | 6 | 3733·3 |

| Vorausgesagte Wellenlängen $\lambda_n$ = Müller und Kempf's Scala | Index $n$ = | Balmer'sche Reihe: $h$ = Müller und Kempf's Scala | Vorausgesagte Wellenlängen $\lambda_n$ = Müller und Kempf's Scala | Index $n$ = | Balmer'sche Reihe: $h$ = Müller und Kempf's Scala |
|---|---|---|---|---|---|
| 3980·9 | 6 | 3732·1 | 3919·0 | 8 | 3762·3 |
| 3957·7 | 7 | 3762·3 | | | |
| 3931·8 | 7 | 3737·7 | 3893·4 | 8 | 3737·7 |
| 3927·3 | 7 | 3733·3 | 3888·9 | 8 | 3733·3 |
| 3925·9 | 7 | 3732·1 | 3887·6 | 8 | 3732·1 |

Da die in der Columne unter $\lambda_n$ angeführten Wellenlängen in der Regel nur bis zu 0·3 A. E. fehlerhaft sein dürften, so können die durch Sternchen (*) hervorgehobenen Linienpaare: (7464·7, 7464·4), (5556·6, 5556·5), (5063·0, 5063·2), (4844·9, 4844·4), (4587·2, 4586·7), (4536·6, 4536·4), (4354·1, 4354·0), (4321·0, 4320·9), (4239·8, 4239·1)?, deren Linien von verschiedener Herkunft sind, weil sie zu verschiedenen Balmer'schen Reihen gehören, trotz der Differenz ihrer Wellenlängen möglicherweise auch aus je zwei zusammenfallenden Linien bestehen, welche zusammen je eine einzige Linie bilden, deren Intensität die Summe der Intensitäten der beiden Componenten ist. Umgekehrt können zwei Linien verschiedener Herkunft, wie z. B. $\lambda_3$ 4959·7 (Balmer'sche Reihe: $h = 4166·1$) und $\lambda_8$ 4959·7 (Balmer'sche Reihe $h = 4649·8$) — trotz der im Wege der Rechnung gleichgefundenen Wellenlängen — wegen der kleinen Fehler, mit welchen die letzteren behaftet sind, auseinanderliegen und in diesem Falle bei hinreichend grosser Dispersion von einander getrennt werden. Der Fall, dass zwei, ja selbst mehrere Linien verschiedener Herkunft ganz oder doch so nahe zusammenfallen, dass sie als eine einzelne Linie erscheinen, deren Intensität die Summe der Intensitäten ihrer Componenten ist, ist beim Wasserstoffe kein vereinzelter. Im Gegentheile sind Fälle dieser Art die Regel, wie hier und in der Folge zum ersten Male nachgewiesen werden soll.

Prüft man nämlich die Linien des zusammengesetzten Wasserstoffspectrums auf ihre Herkunft, so stellt sich heraus, dass die meisten derselben unzweifelhaft — als Glieder ver-

schiedenen Ranges (Stellenzeigers) — zu zwei und mehr verschiedenen Balmer'schen Reihen gehören. Die im Nachstehenden gegebene Zusammenstellung der Linien des Hasselberg'schen Spectrums ist ein beredter Ausdruck dieser Thatsache, indem neben jeder Linie die Werthe von $h$ für die verschiedenen Balmer'schen Reihen, zu welchen die sie erzeugenden Componenten gehören, angegeben und denselben Symbole von der Form »$n^{(\nu)}$« beigefügt sind, durch welche angedeutet wird, dass die betreffende Balmer'sche Reihe $h$ mit $\nu$ von den acht ersten hier in Betracht gezogenen Gliedern in das von Hasselberg gegebene Spectrum fällt, und dass unter diesen die bezügliche Linie (oder vielmehr deren betreffende integrirende Componente) als Glied $\lambda_n$ mit dem Index $n$ auftritt.

Die erste Columne der Tabelle gibt die Wellenlängen $\lambda$ (Angstr. Scala), die zweite die Intensitäten der Strahlen des zusammengesetzten Wasserstoffspectrums nach Hasselberg, die dritte Columne die Symbole $n^{(\nu)}$ der zugehörigen integrirenden Componenten $\lambda_n$ (soweit dieselben bis jetzt ermittelt werden konnten), die vierte die Werthe von $h$ für jene Balmer'schen Reihen, zu welchen die einzelnen Componenten gehören. Die Intensitäten der letzteren sind unbekannt, ihre Summenwirkung ist jedoch als »Intensität« des betreffenden beobachteten Wasserstoffstrahles gegeben.

**7. Übersicht der bis jetzt ermittelten Componenten der Strahlen des sogenannten zusammengesetzten Wasserstoffspectrums.**

(Vergl. Tabelle I.)

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ | Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6422·67 | 1·2 | $2^4$ | 4817·08 | 6394·32 | 1·2 | $2^3$ | 4795·70 |
| | | $3^3$ | 5395·10 | | | $3^5$ | 5371·38 |
| | | $4^3$ | 5709·11 | | | $4^2$ | 5683·90 |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 6358·54 | 1 | $1^3$ | 3532·62 |
| | | $4^3$ | 5652·30 |
| | | $5^2$ | 5839·71 |
| 6337·60 | 1·2 | $2^3$ | 4753·03 |
| | | $3^2$ | 5323·31 |
| | | $4^3$ | 5633·73 |
| | | $5^2$ | 5820·30 |
| 6323·87 | 4 | $2^5$ | 4743·00 |
| | | $3^4$ | 5312·02 |
| | | $4^2$ | 5621·26 |
| 6300·75 | 1·2 | $1^3$ | 3500·28 |
| | | $2^3$ | 4725·69 |
| | | $3^2$ | 5292·49 |
| | | $5^2$ | 5786·26 |
| 6296·90 | 3·4 | $1^3$ | 3498·40 |
| | | $2^5$ | 4722·96 |
| | | $3^4$ | 5289·08 |
| | | $4^4$ | 5597·44 |
| | | $5^3$ | 5783·38 |
| 6283·39 | 3 | $2^3$ | 4712·75 |
| | | $3^3$ | 5277·88 |
| | | $5^4$ | 5770·28 |
| 6273·00 | 1 | $3^4$ | 5269·40 |
| 6269·63 | 1 | $1^2$ | 3483·21 |
| | | $2^5$ | 4702·58 |
| | | $3^3$ | 5266·35 |
| 6237·26 | 3·4 | $1^2$ | 3465·05 |
| 6232·09 | 1 | $1^2$ | 3462·43 |
| | | $4^2$ | 5539·67 |
| 6223·96 | 4 | $2^2$ | 4668·18 |
| | | $3^3$ | 5228·13 |
| 6200·76 | 1·2 | $1^2$ | 3444·93 |
| | | $2^4$ | 4650·38 |
| | | $3^4$ | 5208·45 |
| | | $4^4$ | 5512·03 |
| 6198·67 | 4 | $2^4$ | 4649·02 |
| | | $3^3$ | 5206·89 |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 6196·14 | 3 | $2^3$ | 4647·28 |
| | | $3^2$ | 5204·62 |
| | | $4^3$ | 5507·90 |
| 6182·19 | 4 | $1^2$ | 3434·56 |
| | | $2^3$ | 4636·51 |
| 6175·57 | 2 | $1^3$ | 3431·03 |
| | | $2^3$ | 4631·87 |
| | | $3^4$ | 5187·08 |
| 6173·57 | 3·4 | $2^2$ | 4630·16 |
| | | $3^2$ | 5185·64 |
| | | $4^3$ | 5487·24 |
| 6169·46 | 2·3 | $2^3$ | 4627·33 |
| | | $6^3$ | 5783·38 |
| 6167·07 | 1 | $2^3$ | 4625·40 |
| | | $3^3$ | 5180·65 |
| | | $4^3$ | 5481·71 |
| 6163·95 | 2 | $3^2$ | 5177·78 |
| | | $4^3$ | 5479·46 |
| 6161·22 | 3·4 | $1^2$ | 3423·09 |
| | | $2^2$ | 4621·09 |
| | | $3^4$ | 5175·51 |
| 6158·68 | 1·2 | $1^3$ | 3421·45 |
| | | $2^4$ | 4618·82 |
| | | $3^2$ | 5173·42 |
| 6154·94 | 2 | $1^2$ | 3419·41 |
| | | $3^6$ | 5170·08 |
| | | $4^3$ | 5471·05 |
| | | $5^3$ | 5652·30 |
| | | $6^4$ | 5770·28 |
| 6152·65 | 1·2 | $1^3$ | 3418·21 |
| | | $3^2$ | 5168·33 |
| | | $4^2$ | 5469·16 |
| 6150·74 | 1·2 | $1^2$ | 3417·21 |
| | | $2^2$ | 4613·23 |
| | | $3^3$ | 5166·42 |
| | | $4^2$ | 5467·57 |

| Wellen-länge λ | Intensität i | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe h = |
|---|---|---|---|
| 6145·70 | 1·2 | $1^2$ | 3414·31 |
| | | $3^4$ | 5162·29 |
| 6143·33 | 1·2 | $1^3$ | 3412·89 |
| | | $3^4$ | 5160·25 |
| | | $7^2$ | 5839·71 |
| 6140·68 | 1 | $1^2$ | 3411·61 |
| | | $3^2$ | 5158·24 |
| | | $4^3$ | 5458·08 |
| 6138·80 | 1 | $1^2$ | 3410·38 |
| | | $2^4$ | 4604·43 |
| | | $3^3$ | 5156·88 |
| | | $4^4$ | 5456·19 |
| 6134·45 | 6 | $3^3$ | 5153·10 |
| | | $4^3$ | 5452·87 |
| | | $5^3$ | 5633·73 |
| 6126·61 neblig | 4 | $1^2$ | 3403·73 |
| 6120·98 | 6 | $1^2$ | 3400·42 |
| | | $2^3$ | 4590·63 |
| | | $3^5$ | 5141·51 |
| | | $4^3$ | 5440·61 |
| | | $5^2$ | 5621·26 |
| 6118·42 | 1·2 | $1^2$ | 3399·08 |
| 6112·04 | 1 | $1^2$ | 3395·81 |
| | | $3^3$ | 5133·93 |
| | | $4^3$ | 5432·86 |
| 6107·53 | 1 | $3^3$ | 5130·68 |
| | | $4^4$ | 5428·68 |
| 6097·66 | 2 | $3^4$ | 5121·92 |
| 6095·20 | 4 | $1^2$ | 3386·17 |
| | | $2^4$ | 4571·65 |
| | | $3^3$ | 5119·82 |
| | | $5^4$ | 5597·44 |
| 6093·00 | 1 | $3^3$ ($3^4$?) | 5118·18 |
| | | $4^3$ | 5415·98 |

| Wellen-länge λ | Intensität i | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe h = |
|---|---|---|---|
| 6090·00 | 3·4 | $3^2$ | 5115·38 |
| | | $4^2$ | 5413·16 |
| | | $6^3$ | 5709·11 |
| 6083·85 neblig, doppelt | 1 | $2^3$ | 4563·00 |
| | | $3^2$ | 5110·58 |
| | | $7^3$ | 5783·38 |
| 6080·00 | 5 | $3^4$ | 5107·08 |
| 6078·41 | 1 | $3^2$ | 5105·67 |
| | | $4^2$ | 5403·13 |
| 6073·82 | 3 | $3^2$ | 5101·92 |
| | | $4^2$ | 5399·17 |
| 6069·56 | 5 | $2^7$ | 4551·95 |
| | | $3^3$ | 5098·58 |
| | | $4^3$ | 5395·10 |
| | | $7^4$ | 5770·28 |
| 6066·82 doppelt | 3 | $3^3$ | 5096·15 |
| 6062·88 | 3 | $3^2$ | 5093·01 |
| | | $6^2$ | 5683·90 |
| | | $8^2$ | 5820·30 |
| 6055·67 | 1·2 | $1^2$ | 3364·05 |
| 6052·06 neblig | 4 | $2^3$ | 4538·99 |
| 6047·24 | 2·3 | $1^2$ | 3359·50 |
| | | $2^3$ | 4535·63 |
| | | $3^4$ | 5079·35 |
| 6044·44 | 1·2 | $1^2$ | 3358·20 |
| | | $3^3$ | 5077·40 |
| 6042·30 | 1·2 | $1^2$ | 3357·06 |
| | | $4^5$ | 5371·38 |
| 6040·23 | 1·2 | $3^2$ | 5073·85 |
| 6031·07 | 6 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt gefundenen Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar. | |

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 6027·21 | 4 | $3^3$<br>$8^2$ | 5063·00<br>5786·26 |
| 6022·87 | 3·4 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar. | |
| 6020·43 | 4 | $2^2$<br>$3^4$ | 4515·36<br>5057·08 |
| 6017·46 | 6 | $3^5$ | 5054·87 |
| 6011·02 doppelt | 1 | $1^2$<br>$2^3$<br>$3^3$<br>$8^4$ | 3339·32<br>4508·29<br>5049·42<br>5770·28 |
| 6006·40 | 1 | $1^2$<br>$2^3$<br>$3^3$ | 3336·87<br>4504·75<br>5044·93 |
| 6004·24 | 1 | $1^2$<br>$3^2$ | 3335·45<br>5043·39 |
| 6002·25 | 3·4 | $3^2$<br>$5^2$ | 5041·78<br>5512·03 |
| 5997·38 | 1 | $1^2$<br>$5^3$ | 3331·77<br>5507·90 |
| 5993·74 | 3 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar. | |
| 5991·95 | 3 | $3^3$ | 5033·08 |
| 5989·91 | 3 | $2^3$<br>$3^2$ | 4492·50<br>5031·67 |
| 5988·42 | 3 | $3^4$<br>$4^2$ | 5029·83<br>5323·31 |
| 5982·17 | 4 | $2^3$ | 4486·53 |

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5974·87 | 5 | $1^2$<br>$2^3$<br>$3^4$<br>$5^3$ | 3319·14<br>4481·00<br>5018·77<br>5487·24 |
| 5969·15 | 3 | $1^2$<br>$5^3$ | 3316·36<br>5481·71 |
| 5966·57 | 3·4 | $1^2$<br>$5^3$ | 3314·72<br>5479·46 |
| 5962·62 | 3 | $1^2$<br>$3^3$ | 3312·55<br>5008·85 |
| 5959·00 | 3·4 | $3^4$ | 5005·43 |
| 5955·47 | 1 | $1^2$<br>$3^2$<br>$5^2$ | 3308·67<br>5002·49<br>5469·16 |
| 5949·15 | 4 | $2^2$<br>$3^3$ | 4461·95<br>4996·87 |
| 5946·80 | 3·4 | $3^3$<br>$8^3$ | 4995·00<br>5709·11 |
| 5942·86 | 1 | $2^2$<br>$5^3$ | 4457·07<br>5458·08 |
| 5941·15 | 1 | $1^2$<br>$3^2$<br>$5^4$ | 3300·40<br>4990·41<br>5456·19 |
| 5937·91 | 5 | $3^3$<br>$4^3$<br>$5^3$ | 4987·76<br>5277·88<br>5452·87 |
| 5935·36 | 1 | $2^3$ | 4451·47 |
| 5930·77 | 5 | $3^3$ | 4982·16 |
| 5927·48 | 1 | $1^2$<br>$4^4$ | 3292·90<br>5269·40 |
| 5924·17 | 4 | $1^2$<br>$3^4$<br>$4^3$<br>$5^3$ | 3291·30<br>4976·61<br>5266·35<br>5440·61 |

| Wellen-länge λ | Intensität $i$ | Symbole der Compo-nenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5920·09 | 4 | Wegen Unvollständigkeit der ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar. | |
| 5915 60 | 4 | $3^2$ | 4969·11 |
| | | $5^3$ | 5432·86 |
| 5911·32 | 1 | $1^2$ | 3284 07 |
| | | $3^2$ | 4965·22 |
| | | $5^4$ | 5428·68 |
| 5909·02 | 2·3 | $3^3$ | 4963·64 |
| | | $6^2$ | 5539·67 |
| 5904·66 | 1 | $2^4$ | 4428 61 |
| | | $3^3$ | 4959·88 |
| 5903·06 | 1·2 | Wegen Unvollständigkeit der ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar. | |
| 5899·97 | 1·2 | $2^3$ | 4425·14 |
| 5897·50 | 1 | $2^5$ | 4423·02 |
| | | $3^3$ | 4953·86 |
| | | $5^3$ | 5415·98 |
| 5895·41 | 1 | $3^3$ | 4951·97 |
| 5893·36 | 1·2 | $2^3$ | 4420·02 |
| | | $3^3$ | 4950·30 |
| 5891·15 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar. | |
| 5887·87 | 6 | $2^3$ | 4416 08 |
| | | $3^2$ | 4945·57 |
| | | $7^1$ | 5597·44 |
| | | $8^3$ | 5652·30 |
| 5883·52 | 6 | $3^3$ | 4942·28 |
| | | $5^2$ | 5403·13 |
| 5878 08 | 4 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar. | |
| 5875·45 | 1 | $6^3$ | 5507 90 |
| 5871·38 | 4 | $3^2$ | 4932·04 |
| 5868·76 | 4 | $2^4$ | 4401·77 |
| | | $8^3$ | 5633·73 |
| 5863·91 | 2 | Sind wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar. | |
| 5861·01 | 1·2 | | |
| 5859·32 | 1 | $1^2$ | 3255·11 |
| | | $2^3$ | 4394·58 |
| | | $4^4$ | 5208·45 |
| 5856·67 | 1 | $2^3$ | 4392·57 |
| 5850·96 | 2 | $3^2$ | 4914·75 |
| 5848·61 | 2 | $5^5$ | 5371·38 |
| 5846·84 | 1 | $2^3$ | 4385·47 |
| | | $6^3$ | 5481·71 |
| 5835·45 | 4 | $2^2$ | 4376·55 |
| | | $3^4$ | 4901·58 |
| | | $4^4$ | 5187·08 |
| | | $6^3$ | 5471·05 |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Compo-nenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5832·34 | 2·3 | $3^3$<br>$6^2$ | 4899 12<br>5467·57 |
| 5830·53 | 2·3 | $8^4$ | 5597·44 |
| 5824·00 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5822·00 | 3·4 | $4^4$<br>$6^3$ | 5175·51<br>5458·08 |
| 5818·82 | 3 | $3^3$ | 4887·71 |
| 5816·10 | 1 | $3^2$<br>$4^4$<br>$6^3$ | 4885·43<br>5170·08<br>5452·87 |
| 5814·48 | 3 | $2^3$<br>$4^2$ | 4360·82<br>5168·33 |
| 5812·00 | 6 | $4^3$ | 5166·42 |
| 5804·50 | 1·2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5803·10 | 1 | $3^2$<br>$4^2$<br>$6^3$ | 4874·82<br>5158·24<br>5440·61 |
| 5799·92 | 1·2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5797·80 | 1 | $3^3$<br>$4^3$ | 4869·84<br>5153·10 |
| 5795·17 | 1 | $6^3$ | 5432·86 |
| 5793·33 | 2 | $2^2$ | 4344·80 |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Compo-nenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5790·52 | 2 | $2^2$<br>$6^1$ | 4342·76<br>5428·68 |
| 5786·32 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5784·49 | 4 | $3^3$<br>$4^5$<br>$5^4$ | 4858·87<br>5141·51<br>5312·02 |
| 5778·12 | 3 | $2^3$ | 4333·43 |
| 5773·85 | 4 | $3^2$<br>$6^2$ | 4849·98<br>5413·16 |
| 5772·02 | 1 | $3^2$<br>$4^3$<br>$7^3$ | 4848·17<br>5130·68<br>5487·24 |
| 5765·42 | 2·3 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5761·94 | 1 | $4^4$ | 5121·92 |
| 5759·35 | 3·4 | $4^3$<br>$5^4$<br>$6^2$ | 5119·82<br>5289·08<br>5399·17 |
| 5756·42 | 3·4 | $3^2$ | 4835·66 |
| 5739·55 | 1 | $2^3$<br>$3^3$<br>$4^2$<br>$7^4$ | 4304·57<br>4821·33<br>5101·92<br>5456·19 |
| 5737·90 | 1 | $2^4$<br>$5^4$ | 4303·33<br>5269·40 |
| 5734·77 | 4 | $3^4$<br>$5^3$ | 4817·08<br>5266·35 |

| Wellen-länge λ | Intensität i | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe h = |
|---|---|---|---|
| 5733·30 | 1·2 | $2^5$<br>$4^3$ | 4299·80<br>5096·15 |
| 5729·85 | 4 | $4^2$<br>$6^5$ | 5093·01<br>5371·38 |
| 5726·56<br>5721·63 | 4<br>1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5714·17 | 1·2 | $1^2$<br>$4^4$ | 3174·90<br>5079·35 |
| 5711·83 | 2 | $4^3$ | 5077·40 |
| 5708·14 | 1 | $4^2$<br>$8^3$ | 5073·85<br>5479·46 |
| 5702·25 | 3 | $1^2$ | 3167·92 |
| 5699·34 | 1·2 | $1^2$<br>$8^3$ | 3166·26<br>5471·05 |
| 5696·09 | 1·2 | $4^3$ | 5063·00 |
| 5692·97 | 1·2 | $5^3$ | 5228·13 |
| 5688·10 neblig | 4 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5683·09 | 3·4 | $1^2$<br>$8^4$ | 3157·20<br>5456·19 |
| 5681·64 | 3·4 | $1^2$ | 3156·43 |
| 5675·36 | 1 | $1^2$<br>$2^4$<br>$4^3$<br>$7^3$ | 3153·13<br>4256·57<br>5044·93<br>5395·10 |
| 5673·62 | 1 | $4^2$ | 5043·39 |
| 5671·88 | 2 | $4^2$<br>$5^4$ | 5041·78<br>5208·45 |
| 5669·70 | 2 | $2^4$<br>$5^3$ | 4252·39<br>5206·89 |
| 5666·37 | 2 | $1^2$<br>$6^4$ | 3148·12<br>5312·02 |
| 5662·46 | 1 | $4^3$ | 5033·08 |
| 5660·80 | 2·3 | $2^6$<br>$4^2$ | 4245·45<br>5031·67 |
| 5658·57 | 2 | $3^3$<br>$4^4$ | 4753·03<br>5029·83 |
| 5656·66 | 2 | $2^5$ | 4242·68 |
| 5654·61 | 3 | $2^4$<br>$8^4$ | 4240·70<br>5428·68 |
| 5651·50 | 1·2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5646·41 | 1 | $3^5$<br>$4^4$<br>$5^2$ | 4743·00<br>5018·77<br>5185·64 |
| 5645·17 | 1 | $1^2$<br>$6^2$ | 3136·17<br>5292·49 |
| 5641·54 | 3 | $1^2$<br>$5^3$<br>$6^4$<br>$8^3$ | 3134·21<br>5180·65<br>5289·08<br>5415·98 |
| 5633·43 | 3 | $5^2$ | 5173·42 |
| 5630·97 | 1 | $1^2$<br>$2^3$<br>$4^4$ | 3128·15<br>4223·14<br>5005·43 |
| 5629·30 | 2·3 | $5^6$<br>$6^3$ | 5170·08<br>5277·88 |
| 5625 80 | 2·3 | $1^2$<br>$2^2$<br>$3^3$<br>$5^3$ | 3125·30<br>4219·53<br>4725·69<br>5166·42 |

| Wellenlänge λ | Intensität i | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe h = |
|---|---|---|---|
| 5622·89 | 1 | $1^2$ | 3123·63 |
| | | $3^5$ | 4722·96 |
| 5621·24 | 1 | $4^3$ | 4996·87 |
| | | $5^1$ | 5162·29 |
| | | $6^1$ | 5269·40 |
| 5619·05 | 1·2 | $4^3$ | 4995·00 |
| | | $5^1$ | 5160·25 |
| 5615·33 | 1 | $2^1$ | 4211·65 |
| | | $5^3$ | 5156·88 |
| 5610·80 | 4 | $1^2$ | 3117·02 |
| | | $2^3$ | 4207·98 |
| | | $3^3$ | 4712·75 |
| | | $4^3$ | 4987·76 |
| | | $5^3$ | 5153·10 |
| 5607·84 | 1 | $2^3$ | 4205·94 |
| 5602·46 | 2 | $2^2$ | 4202·06 |
| 5598·55 | 3 | $2^3$ | 4198·68 |
| | | $3^5$ | 4702·58 |
| | | $4^1$ | 4976·61 |
| | | $5^5$ | 5141·51 |
| 5595·65 | 3·4 | $1^2$ | 3108·64 |
| | | $8^5$ | 5371·38 |
| 5590·25 | 1·2 | $4^2$ | 4969·11 |
| | | $5^3$ | 5133·93 |
| 5578·33 | 1·2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5573·11 | 1·2 | $4^3$ | 4953·86 |
| | | $5^3$ ($5^4$?) | 5118·18 |
| 5571·25 | 1·2 | $4^3$ | 4951·97 |
| 5563·51 | 1 | $4^2$ | 4945·57 |
| | | $7^4$ | 5289·08 |

| Wellenlänge λ | Intensität i | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe h = |
|---|---|---|---|
| 5560·85 | 1 | $5^4$ | 5107·08 |
| 5554·04 | 1·2 | $2^4$ | 4165·48 |
| | | $6^3$ | 5206·89 |
| 5551·45 | 2·3 | $2^4$ | 4163·32 |
| | | $5^3$ | 5098·58 |
| | | $6^2$ | 5204·62 |
| 5546·67 | 1 | $1^2$ | 3081·49 |
| | | $2^3$ | 4159·78 |
| 5542·26 | 2·3 | $1^2$ | 3079·01 |
| 5536·40 | 4 | $1^2$ | 3075·83 |
| | | $3^4$ | 4650·38 |
| 5532·84 | 1 | $3^3$ | 4647·28 |
| | | $6^4$ | 5187·08 |
| | | $8^1$ | 5312·02 |
| 5529·04 | 1 | $1^2$ | 3071·63 |
| | | $2^5$ | 4146·39 |
| | | $4^2$ | 4914·75 |
| | | $5^3$ | 5077·40 |
| 5525·98 | 1·2 | $2^3$ | 4144·29 |
| | | $6^3$ | 5180·65 |
| 5523·04 | 1 | $6^2$ | 5177·78 |
| 5520·52 | 1 | $6^4$ | 5175·51 |
| 5517·24 | 2·3 | $1^2$ | 3065·26 |
| 5514·32 | 1 | $1^2$ | 3063·51 |
| | | $3^3$ | 4631·87 |
| | | $4^4$ | 4901·58 |
| | | $6^6$ | 5170·08 |
| 5506·78 | 1 | $3^3$ | 4625·40 |
| | | $5^1$ | 5057·08 |
| | | $6^4$ | 5162·29 |
| 5504·50 | 4 | $2^3$ | 4128·54 |
| | | $5^4$ | 5054·87 |
| | | $6^4$ | 5160·25 |
| 5498·45 | 4 | $3^4$ | 4618·82 |
| | | $4^3$ | 4887·71 |
| | | $5^3$ | 5049·42 |

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5494·79 | 3 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5493·07 | 1 | $1^2$<br>$5^3$ | 3051·79<br>5044·93 |
| 5480·04 | 4 | $5^3$ | 5033·08 |
| 5473·81 | 1·2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5470·64 | 1 | | |
| 5464·30 | 1 | $5^4$ | 5018·77 |

Die Quecksilber-Linie bei 5459·90 deckt wahrscheinlich einen Wasserstoffstrahl, dessen Componenten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | $2^2$<br>($2^3$?) | 4094·97 |
| | | $6^3$<br>($6^4$?) | 5118·18 |

sind.

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5456·18 | 1 | $4^2$<br>$6^2$<br>$7^4$ | 4849·98<br>5115·38<br>5187·08 |
| 5453·96 | 1 | $4^2$<br>$5^3$ | 4848·17<br>5008·85 |
| 5451·45 | 1·2 | $6^2$ | 5110·58 |
| 5445·85 | 1 | $6^2$<br>$8^3$ | 5105·67<br>5228·13 |
| 5438·98 | 1 | $5^3$<br>$6^3$<br>$7^6$ | 4995·00<br>5098·58<br>5170·08 |

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5433·83 | 3·4 | $5^2$ | 4990·41 |
| 5429·96 | 1 | $7^4$ | 5162·29 |
| 5427·84 | 1 | $2^2$<br>$7^4$ | 4070·75<br>5160·25 |
| 5425·00 | 3·4 | $5^3$<br>$7^3$<br>$8^4$ | 4982·16<br>5156·88<br>5208·45 |
| 5419·03 | 4 | $3^7$<br>$4^4$<br>$5^4$ | 4551·95<br>4817·08<br>4976·61 |
| 5417·36 | 1·2 | Wegen Unvollständigkeit der bisher ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5409·26 | 1 | $2^2$ | 4057·08 |
| 5408·18 | 1 | $2^3$<br>$7^5$ | 4056·10<br>5141·51 |
| 5406·26 | 1 | $2^3$<br>$5^2$ | 4054·57<br>4965·22 |
| 5404·50 | 1 | $5^3$ | 4963·64 |
| 5400·48 | 2 | $2^4$<br>$5^3$<br>$6^3$<br>$7^3$ | 4050·27<br>4959·88<br>5063·00<br>5133·93 |
| 5398·56 | 2 | Wegen Unvollständigkeit der bisher ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5397·59 | 1 | $7^3$ | 5130·68 |
| 5394·15 | 1 | $5^3$<br>$6^4$ | 4953·86<br>5057·08 |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Compo-nenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5391·67 | 1 | $2^{3}$ | 4043·55 |
| | | $5^{3}$ | 4951·97 |
| | | $6^{5}$ | 5054·87 |
| | | $8^{4}$ | 5175·51 |
| 5390·51 | 1 | $2^{3}$ | 4042·85 |
| | | $5^{3}$ | • 4950·30 |
| 5387·53 | 4 | $2^{2}$ | 4040·89 |
| | | $7^{4}$ | 5121·92 |
| 5386·05 | 2 | $6^{3}$ | 5049·42 |
| | | $7^{3}$ | 5119·82 |
| | | $8^{6}$ | 5170·08 |
| 5372·59 | 2 | $2^{5}$ | 4029·76 |
| | | $7^{4}$ | 5107·08 |
| 5365·00 | 2·3 | $2^{3}$ | 4023·71 |
| | | $6^{1}$ | 5029·83 |
| 5355·78 | 1 | $2^{2}$ | 4016·72 |
| | | $8^{5}$ | 5141·51 |
| 5343·17 | 1 | $2^{2}$ | 4007·45 |
| | | $6^{3}$ | 5008·85 |
| | | $7^{1}$ | 5079·35 |
| 5335·87 | 2·3 | $2^{2}$ | 4001·77 |
| | | $4^{5}$ | 4743·00 |
| | | $6^{2}$ | 5002·49 |
| | | $8^{1}$ | 5121·92 |
| 5331·04 | 1 | $2^{1}$ | 3997·97 |
| | | $8^{3}$ | 5118·18 |
| | | ($8^{1}$?) | |
| 5321·36 | 1 | $2^{2}$ | 3990·86 |
| 5319·60 | 1 | $2^{3}$ | 3989·69 |
| | | $5^{2}$ | 4885·43 |
| | | $7^{4}$ | 5057·08 |
| | | $8^{4}$ | 5107·08 |
| 5317·28 | 2 | $2^{3}$ | 3988·05 |
| | | $7^{5}$ | 5054·87 |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Compo-nenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5313·18 | 1 | $4^{5}$ | 4722·96 |
| 5308·38 | 2 | $2^{3}$ | 3981·56 |
| | | $5^{2}$ | 4874·82 |
| | | $6^{4}$ | 4976·61 |
| | | $8^{3}$ | 5096·15 |
| 5302·64 | 4 | $5^{3}$ | 4869·84 |
| 5290·78 | 3 | $4^{5}$ | 4702·58 |
| | | $5^{3}$ | 4858·87 |
| | | $6^{3}$ | 4959·88 |
| | | $7^{4}$ | 5029·83 |
| | | $8^{4}$ | 5079·35 |
| 5283·64 | 2·3 | $2^{4}$ | 3962·93 |
| 5277·78 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bisher ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5272·00 | 3 | $3^{4}$ | 4428·61 |
| | | $6^{3}$ | 4942·28 |
| 5265·78 | 3 | $3^{5}$ | 4423·02 |
| | | $5^{2}$ | 4835·66 |
| | | $7^{4}$ | 5005·43 |
| | | $8^{5}$ | 5054·87 |
| 5263·65 | 3 | $2^{2}$ | 3947·52 |
| 5260·94 | 2 | $6^{2}$ | 4932·04 |
| 5256·23 | 2 | $7^{3}$ | 4996·87 |
| 5237·36 | 2 | $2^{2}$ | 3927·89 |
| 5230·30 | 1 | $4^{4}$ | 4649·02 |
| 5228·05 | 2 | $4^{3}$ | 4647·28 |
| | | $6^{4}$ | 4901·58 |
| | | $8^{4}$ | 5018·77 |
| 5225·43 | 2 | $6^{3}$ | 4899·12 |
| 5221·66 | 2 | $5^{3}$ | 4795·70 |

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5219·73 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5213·67 | 2 | $6^3$ | 4887·71 |
| | | $8^4$ | 5005·43 |
| 5204·39 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5201·93 | 1 | $2^4$ | 3901·23 |
| 5198·93 | 2 | $2^3$ | 3899·40 |
| | | $4^2$ | 4621·09 |
| | | $7^3$ | 4942·28 |
| 5195·90 | 3·4 | $4^4$ | 4618·82 |
| | | $8^3$ | 4987·76 |
| 5190·09 | 1 | $2^4$ | 3892·42 |
| | | $4^2$ | 4613·23 |
| | | $8^3$ | 4982·16 |
| 5187·55 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5180·14 | 2 | $4^4$ | 4604·43 |
| 5174·26 | 2 | $2^3$ | 3880·74 |
| 5170·88 | 1 | $2^2$ | 3878·13 |
| | | $8^3$ | 4963·64 |

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 5168·09 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5164·59 | 1 | $4^3$ | 4590·63 |
| | | $5^5$ | 4743·00 |
| 5156·25 | 1 | $7^4$ | 4901·58 |
| | | $8^3$ | 4950·30 |
| 5153·86 | 2 | $7^3$ | 4899·12 |
| 5146·48 | 2·3 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5142·84 | 2·3 | $2^3$ | 3856·74 |
| | | $4^4$ | 4571·65 |
| | | $5^5$ | 4722·96 |
| | | $6^3$ | 4821·33 |
| 5136·65 | 1 | $2^3$ | 3852·54 |
| 5133·66 | 1 | $4^3$ | 4563·00 |
| 5131·54 | 1 | $2^3$ | 3848·84 |
| | | $5^3$ | 4712·75 |
| 5127·29 | 1 | $2^3$ | 3845·03 |
| 5122·56 | 1·2 | $3^4$ | 4303·33 |
| | | $7^3$ | 4869·84 |
| 5120·61 | 1 | $2^4$ | 3840·21 |
| | | $4^7$ | 4551·95 |
| | | $5^5$ | 4702·58 |
| 5113·29 | 3 | $2^2$ | 3835·25 |
| 5108·45 | 1·2 | $2^3$ | 3831·55 |
| 5106·46 | 1·2 | $4^3$ | 4538·99 |
| 5102·78 | 2·3 | $4^3$ | 4535·63 |

| Wellenlänge λ | Intensität *i* | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe *h* = |
|---|---|---|---|
| 5099·06 | 1 | $2^{3}$ | 3824·57 |
| 5095·58 | 1 | $2^{4}$ | 3821·84 |
| 5094·20 | 1 | $2^{2}$ | 3820·89 |
| 5089·54 | 1 | $2^{2}$ | 3816·91 |
| 5084·56 | 3·4 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5081·00 | 3 | $2^{3}$ | 3810·84 |
| 5079·83 | 3 | $4^{2}$ | 4515·36 |
| 5074·90 | 2 | $2^{2}$ | 3806·30 |
| 5071·82 | 1·2 | $4^{3}$ | 4508·29 |
| | | $7^{3}$ | 4821·33 |
| 5069·53 | 1·2 | $6^{3}$ | 4753·03 |
| 5067·46 | 3·4 | $3^{4}$ | 4256·57 |
| | | $4^{3}$ | 4504·75 |
| | | $7^{4}$ | 4817·08 |
| 5063·32 | 3·4 | $2^{2}$ | 3797·31 |
| | | $5^{4}$ | 4650·38 |
| 5061·22 | 2 | $8^{3}$ | 4858·87 |
| 5054·22 | 4·5 | $3^{6}$ | 4245·45 |
| | | $4^{3}$ | 4492·50 |
| 5048·73 | 2 | $3^{4}$ | 4240·70 |
| | | $5^{3}$ | 4636·51 |
| 5047·11 | 2 | $3^{6}$ | 4239·79 |
| | | $4^{3}$ | 4486·53 |
| 5040·91 | 3 | $2^{2}$ | 3780·67 |
| | | $4^{3}$ | 4481·00 |
| | | $6^{3}$ | 4725·69 |
| 5038·94 | 3 | $5^{3}$ | 4627·33 |
| 5029·60 | 3 | $5^{4}$ | 4618·82 |
| 5019·80 | 1 | $2^{2}$ | 3765·05 |
| | | $3^{2}$ | 4216·53 |
| | | $4^{2}$ | 4461·95 |
| 5015·87 | 3 | $2^{4}$ | 3761·69 |
| | | $3^{3}$ | 4213·45 |
| | | $6^{5}$ | 4702·58 |
| 5014·13 | 4 | $3^{4}$ | 4211·65 |
| | | $4^{2}$ | 4457·07 |
| | | $5^{4}$ | 4604·43 |
| 5012·21 | 4·5 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 5010·76 | 1·2 | $3^{2}$ | 4209·00 |
| 5007·54 | 3 | $3^{3}$ | 4205·94 |
| | | $4^{3}$ | 4451·47 |
| 5002·70 | 3·4 | $3^{2}$ | 4202·06 |
| 4997·26 | 2 | $3^{2}$ | 4197·84 |
| 4995·80 | 2 | $8^{3}$ | 4795·70 |
| 4989·53 | 1·2 | $2^{3}$ | 3742·01 |
| | | $3^{3}$ | 4191·48 |
| | | $7^{5}$ | 4743·00 |
| 4988·64 | 1 | $3^{2}$ | 4190·42 |
| 4982·54 | 1 | $2^{4}$ | 3737·10 |
| | | $3^{3}$ | 4185·55 |
| | | $4^{4}$ | 4428·61 |
| 4979·62 | 3 | $6^{2}$ | 4668·18 |
| 4978·16 | 1 | $3^{3}$ | 4181·60 |
| | | $4^{3}$ | 4425·14 |
| | | $5^{4}$ | 4571·65 |
| 4977·24 | 1 | $2^{4}$ | 3732·75 |
| 4975·60 | 1 | $2^{4}$ | 3731·48 |
| | | $3^{4}$ | 4179·26 |
| | | $4^{5}$ | 4423·02 |
| 4972·51 | 4 | $4^{3}$ | 4420·02 |
| 4968·44 | 2·3 | $4^{3}$ | 4416·08 |
| | | $5^{3}$ | 4563·00 |
| | | $7^{5}$ | 4722·96 |

| Wellenlänge λ | Intensität *i* | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4966·13 | 3 | $3^4$ | 4171·84 |
| 4960·42 | 1 | $3^4$<br>$6^4$ | 4166·68<br>4650·38 |
| 4956·02 | 3 | $2^3$<br>$3^5$<br>$5^7$ | 3717·01<br>4163·32<br>4551·95 |
| 4954·92 | 3 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4952·03 | 1 | $3^3$<br>$4^4$ | 4159·78<br>4401·77 |
| 4944·21 | 1 | $4^3$ | 4394·58 |
| 4941·67 | 1 | $4^3$ | 4392·57 |
| 4938·82 | 2 | $2^3$<br>$5^3$<br>$6^2$ | 3704·09<br>4535·63<br>4630·16 |
| 4935·80 | 1 | $2^2$<br>$3^5$<br>$6^3$ | 3701·85<br>4146·39<br>4627·33 |
| 4933·54 | 5 | $2^2$<br>$3^3$<br>$4^3$<br>$6^3$ | 3700·30<br>4144·29<br>4385·47<br>4625·40 |
| 4931·50 | 2 | $2^2$ | 3698·80 |
| 4927·95 | 5 | $2^3$ | 3696·25 |
| 4924·84 | 1·2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |

| Wellenlänge λ | Intensität *i* | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4923·58 | 1 | $4^2$ | 4376·55 |
| 4918·42<br>4908·16 | 2<br>2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4905·50 | 2 | $4^3$<br>$5^3$ | 4360·82<br>4504·75 |
| 4901·00<br>4900·24<br>4895·65 | 1<br>1<br>2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4890·46 | 2 | $7^1$ | 4649·02 |
| 4887·68 | 1 | $4^2$ | 4344·80 |
| 4885·45 | 1·2 | $4^2$<br>$5^3$ | 4342·76<br>4486·53 |
| 4883·14 | 1·2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4877·16 | 1 | $7^3$ | 4636·51 |
| 4875·23 | 3 | $3^2$ ($3^3$?)<br>$4^3$ | 4094·97<br>4333·43 |
| 4872·40 | 3 | $7^3$ | 4631·87 |
| 4868·78 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4866·34 | 1 | $2^2$ | 3649·57 |
| 4860·60 | $H_\beta$ | $2^3$ | 3645·53 |
| | | Hauptreihe | |
| 4855·77 | 2 | $2^2$ | 3641·75 |
| | | $6^7$ | 4551·95 |
| 4848·57 | 3 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4842·67 | 1·2 | $4^3$ | 4304·57 |
| | | $8^4$ | 4649·02 |
| 4841·45 | 1·2 | $2^2$ | 3630·96 |
| | | $4^1$ | 4303 33 |
| | | $6^3$ | 4538·99 |
| 4837·31 | 2·3 | $2^2$ | 3628·15 |
| | | $4^5$ | 4299·80 |
| 4822·20 | 2 | $2^2$ | 3616·84 |
| | | $3^4$ | 4050·27 |
| | | $5^4$ | 4428·61 |
| 4812·93 | 2 | $3^3$ | 4042·85 |
| | | $5^3$ | 4420·02 |
| 4796·81 | 3 | $3^5$ | 4029·76 |
| 4796·08 | 2 | $3^3$ | 4028·65 |
| | | $8^4$ | 4604·43 |
| 4792·97 | 2 | $5^4$ | 4401·77 |
| 4789·93 | 1·2 | $3^3$ | 4023 71 |
| 4788·41 | 1·2 | $4^1$ | 4256·57 |
| | | $7^7$ | 4551·95 |
| 4785·00 | 1·2 | $3^2$ | 4019·60 |
| | | $5^3$ | 4394·58 |
| 4783·74 | 1·2 | $3^3$ | 4018·19 |
| | | $4^4$ | 4252·39 |
| 4781·68 | 1 | $3^2$ | 4016·72 |
| | | $8^3$ | 4590·63 |
| 4779 77 | 2 | $6^3$ | 4481·00 |

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4776·36 | 2 | $4^6$ | 4245·45 |
| 4772·92 | 1 | $3^2$ | 4009·00 |
| | | $4^5$ | 4242·68 |
| 4769·56 | 1 | $4^6$ | 4239·79 |
| 4762·53 | 2·3 | $3^3$ | 4000·71 |
| | | $8^4$ | 4571·65 |
| 4742·53 | 1·2 | $7^3$ | 4508·29 |
| 4741·86 | 1·2 | $2^2$ | 3556·17 |
| | | $8^7$ | 4551·95 |
| 4740·31 | 1 | $2^2$ | 3555·11 |
| | | $3^3$ | 3981·56 |
| | | $4^3$ | 4213·45 |
| 4722·33 | 3 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4720·43 | 1 | $6^3$ | 4425·14 |
| 4718·33 | 4 | $3^1$ | 3962·93 |
| | | $4^4$ | 4194·00 |
| | | $5^3$ | 4333·43 |
| | | $6^5$ | 4423·02 |
| 4713·14 | 2 | $2^2$ | 3535·01 |
| | | $4^2$ | 4189·25 |
| 4710·33 | 1 | $2^3$ | 3532·62 |
| | | $6^3$ | 4416·08 |
| 4708·72 | 2·3 | $4^3$ | 4185·55 |
| 4701·63 doppelt | 1 | $4^4$ | 4179·26 |
| 4691·22 | 1·2 | $4^2$ | 4170·10 |
| 4689·39 | 2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |

| Wellen-länge λ | Intensität i | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe h = |
|---|---|---|---|
| 4685·97 | 1·2 | $4^4$ | 4165·48 |
| | | $5^4$ | 4303·33 |
| 4685·47 | 1·2 | $6^3$ | 4392·57 |
| 4683·67 | 1 | $4^5$ | 4163·32 |
| 4683·00 | 3 | $7^3$ | 4451·47 |
| 4681·66 | 2 | $5^5$ | 4299·80 |
| 4679·60 | 2 | $4^3$ | 4159·78 |
| | | $8^3$ | 4492·50 |
| 4678·30 | 1·2 | $4^2$ | 4158·46 |
| | | $6^3$ | 4385·47 |
| 4674·58 | 2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4674·02 | 2 | | |
| 4672·51 | 1 | | |
| 4670·76 | 2 | | |
| 4667·00 | 1 | $2^3$ | 3500·28 |
| 4664·90 | 2 | $2^3$ | 3498·40 |
| | | $4^5$ | 4146·39 |
| 4662·25 | 2·3 | $4^3$ | 4144·29 |
| 4660·74 | 2 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4659·58 | 1·2 | | |
| 4652·26 | 2·3 | $7^5$ | 4423·02 |
| 4644·40 | 1 | $2^2$ | 3483·21 |
| | | $3^4$ | 3901·23 |
| | | $4^3$ | 4128·54 |
| 4633·60 | 1 | $3^4$ | 3892·42 |
| 4633·10 | 4·5 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |

| Wellen-länge λ | Intensität i | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe h = |
|---|---|---|---|
| 4630·68 | 4 | $5^4$ | 4252·39 |
| | | $7^4$ | 4401·77 |
| 4626·86 | 3·4 | $3^3$ | 3888·50 |
| 4624·34 | 2·3 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4619·94 | 1 | $2^2$ | 3465·05 |
| | | $3^3$ | 3880·74 |
| | | $5^5$ | 4242·68 |
| 4617·54 | 3 | $3^2$ | 3878·66 |
| | | $5^4$ | 4240·70 |
| 4616·79 | 3 | $2^2$ | 3462·43 |
| | | $3^2$ | 3878·13 |
| | | $5^6$ | 4239·79 |
| 4606·64 | 1·2 | $4^2$ ($4^3$?) | 4094·97 |
| 4582·03 | 3 | $3^3$ | 3848·84 |
| | | $5^3$ | 4207·98 |
| 4580·83 | 1 | $5^3$ | 4206·68 |
| 4579·44 | 4 | $2^2$ | 3434·56 |
| | | $4^2$ | 4070·75 |
| | | $5^3$ | 4205·94 |
| 4577·12 | 2 | $3^3$ | 3845·03 |
| | | $5^3$ | 4203·59 |
| 4574·80 | 2·3 | $2^3$ | 3431·03 |
| | | $5^3$ | 4201·22 |
| 4571·74 neblig | 4 | $3^4$ | 3840·21 |
| | | $5^3$ | 4198·68 |
| 4567·21 | 4 | $3^2$ | 3836·29 |
| | | $5^4$ | 4194·00 |
| 4564·38 | 1 | $2^2$ | 3423·09 |
| | | $4^2$ | 4057·08 |
| | | $5^3$ | 4191·48 |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4562·86 | 2 | $4^3$ | 4056·10 |
| | | $5^2$ | 4190·42 |
| 4561·41 | 2 | $2^3$ | 3421·45 |
| | | $3^3$ | 3831·55 |
| | | $4^3$ | 4054·57 |
| | | $5^2$ | 4189·25 |
| 4557·85 neblig | 2 | $2^3$ | 3418·21 |
| | | $5^3$ | 4185·55 |
| 4556·47 neblig | 2 | $2^2$ | 3417·21 |
| | | $4^4$ | 4050·27 |
| 4553·33 | 3 | $3^3$ | 3824·57 |
| | | $5^3$ | 4181·60 |
| 4550·23 | 2 | $2^3$ | 3412·89 |
| | | $3^3$ | 3821·84 |
| | | $5^4$ | 4179·26 |
| 4548·97 | 1 | $2^2$ | 3411·61 |
| | | $3^2$ | 3820·89 |
| | | $4^3$ | 4043·55 |
| | | $5^2$ | 4177·61 |
| 4547·09 | 1 | $2^2$ | 3410·38 |
| 4542·87 | 1·2 | $5^4$ | 4171·84 |
| | | $8^3$ | 4360·82 |
| 4538·39 | 1·2 | $2^2$ | 3403·73 |
| 4537·05 | 1·2 | $3^3$ | 3810·84 |
| | | $5^4$ | 4166·68 |
| 4533·72 | 3 | $2^2$ | 3400·42 |
| | | $4^5$ | 4029·76 |
| | | $5^5$ | 4163·32 |
| 4532·06 | 1·2 | $2^2$ | 3399·08 |
| | | $4^3$ | 4028·65 |
| 4528·07 | 2 | $2^2$ | 3395·81 |
| | | $5^2$ | 4158·46 |
| | | $6^6$ | 4245·45 |
| | | $7^3$ | 4304·57 |
| 4523·02 | 2 | $6^4$ | 4240·70 |
| | | $7^5$ | 4299·80 |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4522·27 | 1 | $4^2$ | 4019·60 |
| | | $6^6$ | 4239·79 |
| 4520·40 | 1 | $3^2$ | 3797·31 |
| | | $4^3$ | 4018·19 |
| | | $6^2$ | 4238·01 |
| 4514·83 | 1 | $2^2$ | 3386·17 |
| | | $4^2$ | 4013·16 |
| | | $5^5$ | 4146·39 |
| Eine Reihe von feinen Linien, deren Wellenlängen nicht gemessen wurden. | | Eventuelle Componenten und zugehörige Balmer'sche Reihen derzeit nicht bestimmbar, also unbekannt. | |
| 4509 85 | 1 | $4^2$ | 4009·00 |
| 4504·88 | 1 | $6^3$ | 4223·14 |
| 4501·03 | 1 | $3^2$ | 3780·67 |
| | | $4^3$ | 4000·71 |
| | | $6^2$ | 4219·53 |
| • 4497·53 neblig beob. 1883 | 4 | $4^1$ | 3997·97 |
| 4497·35 beob. 1884 | 3 | $6^3$ | 4216·53 |
| Mit dieser Linie beginnt das 1884 von Dr. B. Hasselberg gegebene Zusatzspectrum, von welchem auch noch 1883 zwanzig Linien längs der Strecke von λ 4497·5 bis 4412·0 gemessen wurden. | | | |
| 4495·91 | 1 | $4^3$ | 3996·54 |
| | | $5^3$ | 4128·54 |
| 4494·32 | 1 | $4^2$ | 3994·92 |
| | | $6^3$ | 4213·45 |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4492·63 | 1·2 | $3^2$ | 3773·89 |
| 4492·84 beob. 1883 | 1 | $6^4$ | 4211·65 |
| 4489·55 | 3 | $3^2$ | 3771·27 |
| 4489·75 beob. 1883 | 3 | $4^2$<br>$6^2$ | 3990·86<br>4209·00 |
| 4488·39 | 1 | $4^3$<br>$6^3$ | 3989·69<br>4207·98 |
| 4486·91 | 2·3 | $4^3$<br>$6^3$ | 3988·05<br>4206·68 |
| 4485·07 | 2·3 | | |
| 4485·20 beob. 1883 | 2 | $2^2$ | 3364·05 |
| *Mittel: 4485·13 | | | |
| 4481·05 | 1 | $6^3$ | 4201·22 |
| 4479·24 | 1 | $2^2$<br>$3^3$<br>$4^3$<br>$8^5$ | 3359·50<br>3762·63<br>3981·56<br>4299·80 |
| 4477·85 | 1 | $2^2$<br>$3^4$<br>$6^2$<br>$7^1$ | 3358·20<br>3761·69<br>4197·84<br>4256 57 |
| 4476·15 | 1·2 | | |
| 4476·64 beob. 1883 | 1 | $2^2$ | 3357·06 |
| *Mittel: 4476·39 | | | |
| 4474·95 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4473·31 | 2 | $6^4$ | 4194·00 |
| 4473·72 beob. 1883 | 3 | $7^4$ | 4252·39 |
| 4470·88 | 1 | $6^3$ | 4191·48 |
| 4466·23 | 2 | | |
| 4466·64 beob. 1883 | 2·3 | $7^6$ | 4245·45 |
| 4463·10 | 1 | $7^5$ | 4242·68 |
| 4460·28 | 3 | $6^4$ | 4181·60 |
| 4460·62 beob. 1883 | 3 | $7^6$ | 4239·79 |
| 4458·15 | 1 | | |
| 4458·47 beob. 1883 | 1 | $4^1$<br>$6^4$<br>$7^2$ | 3962·93<br>4179·26<br>4238·01 |
| *Mittel: 4458·31 | | | |
| 4456·10 | 2 | | |
| 4456·36 beob. 1883 | 2 | $6^2$ | 4177·61 |
| 4454·87 | 1·2 | | |
| 4455 28 beob. 1883 | 1 | $3^3$ | 3742·01 |
| 4453 66 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar | |
| 4452·24 | 1 | | |
| 4452·60 beob. 1883 | 1 | $2^2$ | 3339·32 |
| 4450·11 | 1 | | |
| 4450·32 beob. 1883 | 1 | $6^4$ | 4171·84 |
| 4449·13 | 1·2 | | |
| 4449·18 beob. 1883 | 1 | $2^2$<br>$3^4$ | 3336·87<br>3737·1[illegible] |

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Compo-nenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4446·95 | 3 | $2^2$ | 3335·45 |
| 4447·24 beob. 1883 | 3 | | |
| 4444·61 | 2 | $6^4$ | 4166·68 |
| 4444·72 beob. 1883 | 3 | | |
| 4443·54 | 1 | $3^4$ | 3732·75 |
| 4443·63 beob. 1883 | 1 | $6^4$ | 4165·48 |
| *Mittel: 4443·58 | | | |
| 4442·23 | <1* | $2^2$ | 3331·77 |
| | | $3^4$ | 3731·48 |
| | | $7^3$ | 4223·14 |
| 4440·72 | <1* | $4^2$ | 3947·52 |
| | | $6^5$ | 4163·32 |
| 4425·21 | 1 | $2^2$ | 3319·14 |
| | | $3^3$ | 3717·51 |
| | | $7^3$ | 4206·68 |
| 4422·65 | 1 | $6^5$ | 4146·39 |
| 4422·05 | 1 | $2^2$ | 3316·36 |
| | | $7^3$ | 4203·59 |
| | | $8^6$ | 4245·45 |
| 4419·57 | 1 | $2^2$ | 3314·72 |
| | | $7^3$ | 4201·22 |
| | | $8^5$ | 4242·68 |
| 4418·74 | 1 | $4^2$ | 3927·89 |
| 4416·70 | 2·3 | $2^2$ | 3312·55 |
| 4417·04 beob. 1883 | 2 | $5^3$ | 4056·10 |
| *Mittel: 4416·87 | | $7^3$ | 4198·68 |
| | | $8^6$ | 4239·79 |
| 4411·67 | 3·4 | $2^2$ | 3308·67 |
| 4412·00 beob. 1883 | · | $7^4$ | 4194·00 |
| 4409·86 | 1·2 | $3^3$ | 3704·09 |
| | | $5^4$ | 4050·27 |
| 4400·22 | 2 | $2^2$ | 3300·40 |
| | | $3^3$ | 3696·25 |
| 4390·34 | 2 | $2^2$ | 3292·90 |
| 4388·53 | 1·2 | $2^2$ | 3291·30 |
| | | $4^4$ | 3901·23 |
| | | $5^5$ | 4029·76 |
| | | $7^4$ | 4171·84 |
| 4386·86 | 1 | $3^2$ | 3684·87 |
| | | $4^3$ | 3899·40 |
| | | $5^3$ | 4028·65 |
| | | $7^2$ | 4170·10 |
| | | $8^1$ | 4211·65 |
| 4378·77 | 2 | $2^2$ | 3284·07 |
| | | $4^4$ | 3892·42 |
| | | $8^3$ | 4203·59 |

(Sollte die Linie bei 4347·10 | 5 (Hasselberg), welche nach H. W. Vogel dem Quecksilber angehört, eine Wasserstofflinie verdecken, so würde für diese

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4347·10 | . | $2^2$ | 3260·37 |

sein.)

| Wellen-länge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Compo-nenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4340·06 | 10 | $2^2$ | 3255·11 |
| | | $3^3$ | 3645·53 Hauptreihe |
| | | $8^4$ | 4166·68 |
| 4338·78 | 3 | $4^3$ | 3856·74 |
| | | $8^4$ | 4165·48 |
| 4242·73 | 2 | $4^2$ | 3771·27 |
| 4235·92 | 2 | $4^2$ | 3765·05 |
| 4233·26 | 2 | $3^2$ | 3556·17 |
| | | $4^3$ | 3762·63 |
| 4232·88 | 2 | $2^2$ | 3174·90 |
| | | $7^3$ | 4023·71 |

* <1 bedeutet, dass die Intensität $i$ kleiner als 1 ist.

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4232·12 | 1 | $3^2$ | 3555·11 |
| | | $4^4$ | 3761·69 |
| | | $5^3$ | 3886·50 |
| 4226·83 | 1 | $6^4$ | 3962·93 |
| | | $7^3$ | 4018·19 |
| 4223·89 | 1 | $2^2$ | 3167·92 |
| 4223·36 | 2 | $5^2$ | 3878·66 |
| | | $8^3$ | 4054·57 |
| 4221·96 | 3 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4221·62 | 3 | $2^2$ | 3166·26 |
| | | $7^2$ | 4013.16 |
| 4211·83 | 4 | $8^3$ | 4043·55 |
| 4211·27 | 1 | $8^3$ | 4042·85 |
| 4209 51 | 2·3 | $2^2$ | 3157·20 |
| | | $4^3$ | 3742·01 |
| | | $7^2$ | 4001·77 |
| | | $8^2$ | 4040·89 |
| 4208·53 | 2 | $2^2$ | 3156·43 |
| | | $3^2$ | 3535·01 |
| | | $7^3$ | 4000·71 |
| 4205·46 | 1·2 | $3^3$ | 3532·62 |
| | | $7^4$ | 3997·97 |
| 4204·39 | 6 | $2^3$ | 3153·13 |
| | | $4^4$ | 3737·10 |
| | | $7^3$ | 3996·54 |
| 4199·19 | 3·4 | $4^4$ | 3732·75 |
| | | $5^3$ | 3856·74 |
| 4197·68 | 2 | $2^2$ | 3148·12 |
| | | $4^4$ | 3731·48 |
| | | $8^5$ | 4029·76 |
| 4194·98 | 3·4 | $5^3$ | 3852·54 |
| | | $7^3$ | 3988·05 |

| Wellenlänge $\lambda$ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^{\nu}$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4181·52 | 3 | $2^2$ | 3136·17 |
| | | $4^3$ | 3717·01 |
| | | $5^4$ | 3840·21 |
| 4179·49 | 3 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4178·98 | 2 | $2^2$ | 3134·21 |
| 4177·11 | 2·3 | $5^2$ | 3836·29 |
| 4176·47 | 6 | $5^2$ | 3835·25 |
| 4174·51 | 3 | $8^2$ | 4007·45 |
| 4170·66 | 4 | $2^2$ | 3128 15 |
| 4166·87 | 1 | $2^2$ | 3125·30 |
| | | $3^4$ | 3500·28 |
| | | $4^4$ | 3704·09 |
| 4164·59 | 1·2 | $2^2$ | 3123·63 |
| | | $3^3$ | 3498·40 |
| | | $4^2$ | 3701·85 |
| | | $5^3$ | 3824·57 |
| | | $8^4$ | 3997·97 |
| 4163·00 | 1·2 | $4^2$ | 3700·30 |
| | | $8^3$ | 3996·54 |
| 4161·35 | 2·3 | $4^2$ | 3698·80 |
| | | $5^3$ | 3821·84 |
| | | $6^4$ | 3901·23 |
| 4158·68 | 2 | $8^2$ | 3994·92 |
| | | $4^3$ | 3696·25 |
| 4155·92 | 3 | $2^2$ | 3117·02 |
| | | $5^2$ | 3816·91 |
| | | $8^4$ | 3989·69 |
| 4145·38 | 1 | $4^2$ | 3684·87 |
| | | $6^3$ | 3886·50 |
| 4144·77 | 1 | $2^2$ | 3108·64 |
| | | $5^2$ | 3806·30 |

| Wellen-länge λ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4109·43 | 1 | $5^2$ | 3773·89 |
| | | $6^3$ | 3852·54 |
| 4108·66 | 1 | $2^2$ | 3081·49 |
| 4107·34 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4107·07 | 1 | | |
| 4105·55 | 1 | $2^2$ | 3079·01 |
| | | $4^2$ | 3649·57 |
| | | $6^3$ | 3848·84 |
| 4101·18 | 8 | $2^2$ | 3075·83 |
| | | $3^2$ | 3444·93 |
| | | $4^3$ | 3645·53 Hauptreihe |
| | | $6^3$ | 3845·03 |
| 4096·88 | 1·2 | $4^2$ | 3641·75 |
| | | $5^3$ | 3762·63 |
| 4095·94 | 1 | $5^4$ | 3761·69 |
| | | $6^4$ | 3840·21 |
| 4095·43 | 1 | $2^2$ | 3071·63 |
| 4094·89 | 1 | $7^4$ | 3892·42 |
| 4087·19 | 2·3 | $2^2$ | 3065·26 |
| | | $6^3$ | 3831·55 |
| 4084·68 | 1·2 | $2^2$ | 3063·51 |
| | | $3^3$ | 3431·03 |
| | | $4^2$ | 3630·96 |
| 4082·38 | 1 | $7^3$ | 3880·74 |
| 4081·85 | 1·2 | $4^2$ | 3628·15 |
| 4080·95 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |

Anmerkung. Die von Hasselberg gegebene Linie λ 4077·32 (Intens. 5) ist nach J. S. Ames: »On some gaseous spectra« Phil. Magaz., July 1890, p. 56, eine Quecksilberlinie. Die mit ihr verwechselte Wasserstofflinie ist nach ihm 4078·31 Angstr. Scala, oder 4079·00 Rowland's Scala. Die von Ames gemessenen Linien sollen später besprochen werden.

| Wellen-länge λ | Intensität $i$ | Symbole der Componenten $n^\nu$ | Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$ |
|---|---|---|---|
| 4073·58 | 1 | $3^3$ | 3421·45 |
| 4072·41 | 1 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4070·72 | 1·2 | $3^2$ | 3419·41 |
| 4069·17 | 4 | $2^2$ | 3051·79 |
| | | $3^3$ | 3418·21 |
| | | $4^2$ | 3616·84 |
| | | $5^4$ | 3737·10 |
| 4066·40 | 3·4 | Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar. | |
| 4064·69 | 1 | $3^2$ | 3414·31 |
| | | $5^4$ | 3732·75 |
| | | $6^3$ | 3810·84 |
| 4063·17 | 2 | $3^3$ | 3412·89 |
| | | $5^4$ | 3731·48 |
| 4062·07 | 3 | $8^3$ | 3899·40 |

8. H a s s e l b e r g hat nach der vorstehenden Tabelle unter anderen auch die mittleren Wellenlängen von vier Linien gemessen, welche er bei der ihm zur Verfügung stehenden Dispersion noch als Doppellinien erkennen konnte. Die betreffenden mittleren Wellenlängen sind nach ihm:

$$\lambda = 6083 \cdot 85,\ 6066 \cdot 82,\ 6011 \cdot 02 \text{ und } 4701 \cdot 63.$$

Da die Wellenlängen der Einzellinien dieser Paare nicht bekannt sind, so konnten nur ihre mittleren Wellenlängen auf ihre eventuelle Zugehörigkeit zu B a l m e r'schen Reihen geprüft werden. Es wurde hierbei gefunden, dass 6083·85 als Glied $\lambda_2$ (vom Range 2) zu der dreigliedrigen Reihe $h = 4563 \cdot 00$, als Glied $\lambda_3$ (vom Range 3) zu der zweigliedrigen Reihe $h = 5110 \cdot 58$ und als Glied $\lambda_7$ (vom Range 7) zu der dreigliedrigen Reihe $h = 5783 \cdot 38$ gehört etc. (siehe die obige Tabelle). Würden die b e i d e n Einzellinien eines der angeführten Paare, z. B. jenes bei $\lambda = 6083 \cdot 85$, b e i d e als Linien g l e i c h e n Ranges zu zwei b e n a c h b a r t e n B a l m e r'schen Reihen gehören, so müssten die entsprechenden (gleichstelligen) Glieder dieser letzteren, soferne sie in das beobachtete Spectrum hineinfallen, ebenfalls Doppellinien bilden, deren Elemente desto mehr (bezichlich desto weniger) von einander abstehen, je kleiner (beziehlich je grösser) ihr Stellenzeiger in der Reihe ist und ihre mittleren Wellenlängen müssten mit der betrachteten mittleren Wellenlänge $\lambda$ (z. B. $\lambda = 6083 \cdot 85$) zu einer und derselben B a l m e r'schen Reihe gehören.

Da nun keine der B a l m e r'schen Reihen, zu welchen eine der vier angeführten mittleren Wellenlängen, z. B. $\lambda = 6083 \cdot 85$ etc., gehört — nach Tabelle I — ausser der eben betrachteten weitere Doppellinien enthält, so ist die obige Annahme nicht zulässig, d. h. die Einzellinien der genannten Paare können n i c h t Glieder g l e i c h e n Ranges in zwei einander sehr nahen B a l m e r'schen Reihen sein, müssen also als Glieder v e r s c h i e d e n e n Ranges zu v e r s c h i e d e n e n Reihen gehören. Es ist aber derzeit nicht möglich anzugeben, w e l c h e der beiden Einzellinien eines solchen Paares zu einer der in der obigen Tabelle bei der mittleren Wellenlänge des letzteren angeführten B a l m e r'schen Reihen gehört.

Die Untersuchung weist auch hier auf die Nothwendigkeit weiterer genauerer und noch mehr detaillirter Messungen hin, welche es allein ermöglichen können, die vorliegenden Forschungen zu vervollständigen und zum Abschluss zu bringen.

Um die Weiterführung der von mir bis jetzt gewonnenen Resultate, welche in der vorstehenden Tabelle, sowie in den Tabellen I und II niedergelegt sind und die Anwendung derselben auf die Ergebnisse künftiger Messungen zu erleichtern, gebe ich am Schlusse dieser Abhandlung ein paar kleiner »Hilfstafeln«. Die Hilfstabellen 1 und 1 *a)* geben die Werthe von $\log\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]$ und $\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]$, sowie jene von $\log\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1}=\log\left\{\frac{(n+2)^2}{n(n+4)}\right\}$ und $\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1}=$ $=\frac{(n+2)^2}{n(n+4)}$ für $n=1, 2, 3\ldots 16$ nebst einer Übersicht einiger besonders einfachen Verhältnisse verschiedener Glieder einer und derselben Balmer'schen Reihe. Die folgende Hilfstabelle 2 gestattet die rasche Auffindung der Correcturen $\Delta\lambda_n$ welche an den einzelnen Gliedern $\lambda_n$ $(n=1, 2, 3, 4\ldots 8, 9, 10\ldots 16)$' einer Balmer'schen Reihe anzubringen sind, wenn der zu ihr gehörige Werth von $h$ um den Betrag $\Delta h$ fehlerhaft ist. Sie ist nach der Formel:

$$\Delta\lambda_n=\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1}.\Delta h$$

entworfen und liefert für die Zehntel und Hundertel von $\Delta h$ die zugehörigen Correcturen: $\Delta\lambda_n$ $(n=1, 2\ldots 8$ und $n=9, 10, 11, 12\ldots 16)$ von $\lambda_n$.

Das nachstehende Beispiel mag ihren Gebrauch erläutern.

Herr J. S. Ames gibt in seiner Abhandlung »On some Gaseous Spectra«, Phil. Magaz., 1890, p. 52, eine Anzahl von ihm gemessener Linien des zusammengesetzten Wasserstoffspectrums von ⨀C: 6563·042 bis 3633·5 Rowl. Scala (zusammen 76). Greifen wir aus ihnen die Linie $\lambda=5055\cdot2$ Rowl. Scala heraus, welche der Hasselberg'schen Linie $\lambda=5054\cdot22$ Angstr. Scala entspricht. Die obige Übersichtstabelle der bis jetzt von mir ermittelten Componenten der Wasserstoffstrahlen

des Hasselberg'schen Spectrums zeigt, dass diese Linie, deren Intensität nach Hasselberg 4·5 ist, zwei einander deckende Componenten $3^6$, $4^3$ besitzt, von welchen erstere das dritte Glied $\lambda_3$ einer Balmer'schen Reihe $h = 4245 \cdot 45$ Angstr. Scala $= 4246 \cdot 15$ Müller und Kempf's Scala bildet, welche sechs unter den ersten acht Gliedern innerhalb des Hasselberg'schen Spectrums besitzt, und zwar nach Tabelle I: $\lambda_2 = 5660 \cdot 80$ (2·3), $\lambda_3 = 5054 \cdot 22$ (4·5), $\lambda_4 = 4776 \cdot 36$ (2), $\lambda_6 = 4528 \cdot 07$ (2), $\lambda_7 = 4466 \cdot 23$ (2), $\lambda_8 = 4422 \cdot 05$ (1). Die dem Mittelwerthe $h = 4245 \cdot 45$ entsprechenden acht ersten Glieder dieser Balmer'schen Reihe (d. h. deren ausgeglichene Wellenlängen) sind nach Tabelle II (A. = Angström's Scala, M. K. = Müller und Kempf's Scala).

$\lambda_1 = 7641 \cdot 8$ A. $= 7643 \cdot 1$ M. K.
$\lambda_2 = 5660 \cdot 6$ A. $= 5661 \cdot 5$ M. K.
$^*\lambda_3 = 5054 \cdot 11$ A. $= 5054 \cdot 95$ M. K.
$\lambda_4 = 4776 \cdot 13$ A. $= 4776 \cdot 92$ M. K.
$\lambda_5 = 4622 \cdot 8$ A. $= 4623 \cdot 57$ M. K.
$\lambda_6 = 4528 \cdot 48$ A. $= 4529 \cdot 23$ M. K.
$\lambda_7 = 4465 \cdot 99$ A. $= 4466 \cdot 73$ M. K.
$\lambda_8 = 4422 \cdot 34$ A. $= 4423 \cdot 08$ M. K.

Da der von Ames mit den neuesten Hilfsmitteln nach Rowland's Methode gemessene Werth von $\lambda_3$: 5055·2 Rowl. Scala den ausgeglichenen aus dem Hasselberg'schen Spectrum abgeleiteten und der Müller und Kempf'schen Scala angeschlossenen Werth von $\lambda_3 = 5054 \cdot 95$ M. K. um $\Delta\lambda_3 = +0 \cdot 25$ übertrifft und dieser Correctur nach der Formel

$$\Delta h = \left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right] . \Delta\lambda_n$$

die Correctur $\Delta h = \left(1 - \frac{4}{5^2}\right) \Delta\lambda_3 = 0 \cdot 84 . 0 \cdot 25 = 0 \cdot 21$ entspricht, so ist der corrigirte Werth von $h = 4246 \cdot 15$ M. K., $h = 4246 \cdot 15 + 0 \cdot 21 = 4246 \cdot 36$ Rowland's Scala, und die corrigirten Werthe der oben in der M. K.-Scala angegebenen ausgeglichenen Wellenlängen der ersten acht Glieder der betreffenden Balmer'schen Reihe sind, wegen

$\Delta\lambda_1 = 0{\cdot}38$ $\Delta\lambda_5 = 0{\cdot}23$
$\Delta\lambda_2 = 0{\cdot}28$ $\Delta\lambda_6 = 0{\cdot}22$ siehe Hilfstabelle 2
$\Delta\lambda_3 = 0{\cdot}25$ $\Delta\lambda_7 = 0{\cdot}22$ für $\Delta h = 0{\cdot}21$
$\Delta\lambda_4 = 0{\cdot}24$ $\Delta\lambda_8 = 0{\cdot}22$

(mit der Genauigkeit der Ames'schen Messungen):

$\lambda_1 = 7643{\cdot}45$ Rowland's Scala
$\lambda_2 = 5661{\cdot}8$ » »
$^*\lambda_3 = 5055{\cdot}2$ » »
$\lambda_4 = 4777{\cdot}16$ » »
$\lambda_5 = 4623{\cdot}8$ » »
$\lambda_6 = 4529{\cdot}45$ » »
$\lambda_7 = 4466{\cdot}95$ » »
$\lambda_8 = 4423{\cdot}3$ » »

Von diesen Wasserstofflinien gibt Ames nur die dritte, Hasselberg die zweite, dritte, vierte, sechste, siebente und achte. Die erste 7643·4 R. S. und die fünfte 4623·8 R. S. sind derzeit noch unbekannt.

**9.** Der wirkliche experimentelle Nachweis der noch unbekannten Strahlen des Wasserstoffspectrums hängt von der Erfüllung mannigfacher Bedingungen ab, welche für verschiedene Theile des Spectrums verschieden sind. Der infrarothe Theil des Spectrums erfordert eine andere Anordnung der Versuche als der sichtbare Theil, der ultraviolette Theil wieder eine andere als jene. Man muss daher das Spectrum in mehrere Gebiete theilen, für welche erfahrungsgemäss verschiedene besonders empfindlich gemachte photographische Platten und entsprechende für den betreffenden Strahlencomplex durchlässige Prismen und Linsen (für die brechbarsten Strahlen z. B. aus Quarz oder noch besser aus Fluorit) benützt werden müssen. Bezüglich der Photographie der brechbarsten Strahlen erlaube ich mir, besonders auf die bereits veröffentlichten, sowie auch auf die noch zu erwartenden wichtigen Arbeiten des Herrn Ingenieurs V. Schumann in Leipzig aufmerksam zu machen. Auch das Material der verwendeten Gitter und seine absorbirende Wirkung auf das zu untersuchende Strahlengebiet ist wohl zu beachten.

Es ist ferner von grosser Wichtigkeit, die aus dem Wasserstoffe austretenden Strahlen direct auf die sensibilisirte photographische Platte innerhalb des das Gas enthaltenden Rohres wirken zu lassen, um zu verhindern, dass sie, bevor sie noch auf die Platte wirken können, das Material des Gefässes und eine mehr oder weniger dicke Luftschichte passiren.

Dieser ausserordentlich fruchtbare Gedanke wurde meines Wissens zuerst von Herrn V. Schumann gefasst und mit grossem Erfolge verwirklicht. Es gelang ihm auf diese Weise zahlreiche höchst brechbare Strahlen, welche sonst durch die Luft und das Materiale des röhrenförmigen Gasgefässes absorbirt worden wären, auf der photographischen Platte sichtbar zu machen.

Dieses Verfahren ist natürlich nur auf solche Gase anwendbar, welche, wie der Wasserstoff, mit der photographischen Platte in unmittelbare Berührung treten können, ohne sich mit ihren stofflichen Bestandtheilen chemisch zu verbinden und ihre Brauchbarkeit zur Aufnahme und Fixirung des zu untersuchenden Strahlencomplexes in merklicher Weise zu beeinträchtigen.

Aber wenn auch alle diese Punkte für ein Strahlengebiet, auf welches sich eine Versuchsreihe beschränkt, thunlichst berücksichtigt werden, ist man doch noch nicht sicher, alle Linien, welche dem Wasserstoffe H—H in diesem Theile des Spectrums eigenthümlich sind, auch wirklich in der erforderlichen Intensität zu erhalten, um sie auf der photographischen Platte sichtbar zu machen, selbst wenn die letztere für die betreffenden Strahlen sehr empfindlich ist. Um dies einzusehen, müssen wir berücksichtigen, dass es auch noch (abgesehen von allen anderen, oben bereits angeführten Bedingungen)

einerseits *a)* auf die Art und die Stärke der Belichtung, auf den Rhythmus und die Intensität der elektrischen Erschütterungen ankommt, damit diese die den Atomtheilchen des Wasserstoffes (infolge ihres gesetzmässigen Zusammenhanges) eigenthümlichen Schwingungen in der wirksamsten Weise zu erregen oder vielmehr zu verstärken im Stande wären —

anderseits *b)* auf die Menge der Atome selbst, welche, auf gleiche Art erregt, ihre Schwingungen dem Äther einprägen und durch diesen auf die photographische Platte übertragen.

Denn es leuchtet ein, dass eine bestimmte, einem Atomtheilchen eigenthümliche Schwingung nicht durch beliebige, wenn auch periodisch wiederkehrende Erschütterungen des Atoms in gleicher Weise verstärkt werden kann, sondern dass periodische Erschütterungen, deren Perioden in einem einfacheren oder näheren rhythmischen Verhältnisse zu der betreffenden Schwingungsperiode des Atomtheilchens stehen, z. B. wie 1 : 2, 2 : 3 etc.), die Intensität der letzteren wirksamer verstärken werden als solche, deren Perioden zu jener des Atomtheilchens in entfernteren — oder in gar keinen rhythmischen Beziehungen stehen.

Es ist hiernach von grosser Wichtigkeit, den Wasserstoff in einer Reihe von Versuchen verschiedenen Complexen von Lichtstrahlen und insbesondere von periodischen elektrischen Erschütterungen zu unterwerfen, da man im Vorhinein nicht wissen kann, welche Bestrahlung oder welche periodische elektrische Erregung eine noch unbekannte Schwingung einer oder mehrerer Theilchen des Atoms am besten zu verstärken vermag.

Wenn es sich darum handelt, das Spectrum der Hydrogen-Molekel H—H und nicht jenes des einfachen Atomes H zu erhalten, so muss eine hohe Temperatur des Gases und das directe Durchschlagen starker elektrischer Funken vermieden werden, weil dadurch eine Trennung der beiden Atome H der Molekel H—H herbeigeführt werden kann. Bei einer vollständigen Zersetzung sämmtlicher Molekeln H—H würde man nur das aus der Balmer'schen Hauptreihe bestehende Spectrum des einfachen Atomes H erhalten. Doch werden demselben in Wirklichkeit fast immer mehr weniger deutliche Spuren von Strahlen der Molekel H—H beigemischt sein, da bei den zahlreichen und verschiedenartigen Zusammenstössen der Atome stellenweise (wenn auch nur vorübergehende) Wiedervereinigungen der letzteren zu Molekeln kaum ausbleiben dürften. Starke, durch das Gas selbst hindurchschlagende elektrische Entladungen müssen überdies schon desshalb vermieden

werden, weil dieselben die Beimischung von Strahlen ermöglichen, welche nicht den Wasserstoffmolekeln angehören, sondern von anderen bei den betreffenden Versuchen mit dem Wasserstoffe in Berührung stehenden, der elektrischen Entladung ebenfalls ausgesetzten Stoffen herrühren.

Eine nicht zu hohe Temperatur, thunlichste Verminderung des Druckes, durch welche die Anzahl der zwischen den Molekeln möglichen besonders heftigen Zusammenstösse, welche stellenweise einen Zerfall von Molekeln herbeiführen könnten, beschränkt wird, Belichtung des Gases durch ausserhalb des Rohres erzeugte elektrische Entladungen, welche ein elektrisches Licht liefern, das wenigstens innerhalb eines bestimmten Wellenlängengebietes für sich ein continuirliches Spectrum, oder doch nahezu ein solches, erzeugt — sind hiernach wichtige Erfordernisse bei derartigen Versuchen.

Um aber möglichst zahlreiche, gleichartig erregte Molekeln auf die photographische Platte wirken lassen zu können, empfiehlt sich die Benützung von langen, entsprechend breiten röhrenförmigen Gefässen zur Aufnahme des Gases, welche zur thunlichsten Vermeidung von Biegungen zweckmässig unterstützt und versteift werden müssen. Dieselben müssen für Längendurchsicht und seitliche Belichtung durch eine oder mehrere Reihen von, parallel zur Längsachse, längs der äusseren Wand des Rohres in rascher Folge erzeugten Funken eingerichtet sein. Sie können zwar ihrer Hauptmasse nach aus Glas hergestellt sein, müssen aber, damit ihr Gasinhalt seitlich auch durch solches elektrisches Licht etc. beleuchtet werden kann, welches von gewöhnlichem Glase absorbirt wird, seitliche Längenstreifen von Stoffen gasdicht eingesetzt enthalten, die für die betreffenden Strahlencomplexe durchlässig sind.

Die letzteren werden daher für Belichtung durch höchst brechbare Strahlen aus Quarz- oder noch besser aus Fluoritplatten, für Belichtung mit sehr wenig brechbaren, infrarothen oder gar blossen Wärmestrahlen aus Steinsalzplatten etc. bestehen müssen. Für die Theorie von grosser Wichtigkeit wären auch Versuche mit Belichtung des Gases durch eine Reihe von Hydroxygengasflammen an Stelle von elektrischen Entladungen.

Die Enden der benützten Gasröhren müssen mit Platten verschlossen sein, welche für die von den erregten Gasmolekeln emittirten, in der Richtung der Längsachse austretenden und zu beobachtenden Strahlen durchlässig sein müssen, wenn man die betreffenden Linien ausserhalb des Rohres auf der photographischen Platte erhalten will. Weit zweckmässiger ist es jedoch, wie oben angegeben, zu verfahren und nach dem Vorgange V. Schumann's die photographische Aufnahme der Linien innerhalb des Gasrohres durch einen photographischen Apparat zu bewirken, welcher von aussen her mittelst gasdicht in das Rohr eingeschalteter Vorrichtungen regulirt werden kann.

Auf diese Weise dürfte es möglich werden, zahlreiche noch unbekannte (bei den bisherigen Versuchsanordnungen auf ihrem Wege absorbirte oder durch Absorption der erregungsfähigen Belichtung schon im Vorhinein gar nicht in der erforderlichen Intensität erzeugte) Strahlen durch entsprechende Linien auf der photographischen Platte sichtbar zu machen und dieselben mit den Ergebnissen meiner Rechnungen zu vergleichen. Wir werden dann im Stande sein, die gemachten Voraussagungen zu controliren, die bis jetzt noch mehr oder weniger zweifelhaft gebliebenen Resultate der Rechnung zu sichten, die verfehlten zu beseitigen und die richtigen als solche auch experimentell zu bestätigen.

---

**10.** Nach den Resultaten der vorliegenden empirischen Untersuchung zerfällt fast das ganze zweite oder zusammengesetzte Spectrum des Wasserstoffes H—H in eine Reihe von Liniengruppen $G_1$, $G_2$, $G_3$, $G_4 \ldots G_n \ldots$ derart, dass jeder Linie einer Gruppe je eine Linie in jeder anderen Gruppe entspricht. Bei einer bestimmten Anordnung dieser Gruppen, in welcher wir ihnen die Nummern 1, 2, 3, 4 ... $n$ geben wollen, verhalten sich die Schwingungszahlen, oder was auf dasselbe hinauskommt, die reciproken Wellenlängen:

$$\frac{1}{\lambda_1}, \frac{1}{\lambda_2}, \frac{1}{\lambda_3}, \frac{1}{\lambda_4} \cdots \frac{1}{\lambda_n} \cdots$$

der homologen Linien der aufeinanderfolgenden Gruppen:

$$G_1, G_2, G_3, G_4 \ldots G_n \ldots$$

beziehlich, wie die Zahlen:

$$1-\frac{4}{3^2}:1-\frac{4}{4^2}:1-\frac{4}{5^2}:1-\frac{4}{6^2}:\ldots:1-\frac{4}{(n+2)^2}:\ldots,$$

so dass der $n^{\text{ten}}$ Gruppe $G_n$ die Zahl $1-\frac{4}{(n+2)^2}$ entspricht, welche ich desshalb die zu der Gruppe $G_n$ gehörige Balmer'sche Proportionalzahl nennen will.

Die Gruppe $G_1$ erscheint hierbei als eine wahre Grenzgruppe, da es nach dem obigen Gesetze keine unmittelbar vorangehenden Gruppen $G_0, G_{-1}, G_{-2}, G_{-3}, G_{-4}$ für $n=0, -1, -2, -3, -4$ geben kann, weil die Balmer'sche Proportionalzahl (beziehungsweise) $1-\frac{4}{(n+2)^2}=0, -3, -\infty, -3, 0$ ist, und weil für $n=-4-n', n'=1, 2, 3, 4\ldots$

$$1-\frac{4}{(n+2)^2}=1-\frac{4}{(n'+2)^2}=1-\frac{4}{3^2},\ 1-\frac{4}{4^2},\ 1-\frac{4}{5^2},\ 1-\frac{4}{6^2}\ldots$$

wird, mithin die früheren Gruppen $G_1, G_2, G_3, G_4\ldots$ wiederkehren. Die Gruppe $G_1$ soll aus diesem Grunde die »äussere Grenzgruppe der Spectrallinien der Wasserstoffmolekel« genannt werden.

Das obige Gesetz, nach welchem die Liniengruppen $G_1$, $G_2\ldots G_n$ aufeinanderfolgen, enthält zwar in sich selbst nichts, was uns hindern könnte, die Reihe der erwähnten Gruppen ideell ohne Ende fortzusetzen, indem wir den Index $n$ die Reihe der natürlichen Zahlen durchlaufen lassen; es gibt jedoch Gründe, welche uns zwingen, in Wirklichkeit nur eine endliche Anzahl von Gruppen $G_n$ als der Wasserstoffmolekel angehörige Liniengruppen anzunehmen. Denn es ist

1. die Zahl der durch die Beobachtungen gegebenen Linien immer endlich und wird es bleiben, auch wenn noch so viele neue Linien gefunden werden sollten. Auch die Zahl der Theilchen, welche alle diese Schwingungen ausführen und auf den Äther übertragen, kann keine unbegrenzte, sondern muss eine bestimmte, endliche sein;

2. das Balmer'sche Proportionalitätsgesetz muss aus später zu erörternden mechanischen Gründen für grössere

Werthe von $n$ allmälig in ein anderes übergehen, indem von einem gewissen Werthe $n = N$ an die, grösseren Werthen ($n > N$) entsprechenden Liniengruppen mit dem Wachsen von $n$ viel näher aneinanderrücken als es sonst nach dem Balmer'schen Gesetze der Fall wäre, so dass sie schliesslich im äussersten Ultraviolett ein (scheinbar) continuirliches Spectrum liefern würden, wenn sie dort überhaupt in hinreichender Intensität sichtbar gemacht werden könnten. Nach den bisherigen Messungen der Hauptlinien des Wasserstoffes, bei welchen die gefundenen Wellenlängen höchstens bis auf 0·05 Angstr. Einh. fehlerhaft sein können, entsprechen die ersten 14 Linien für $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$ bis 14 inclusive dem Balmer'schen Gesetze. Es muss daher die Anzahl $N$ der diesem Gesetze folgenden Liniengruppen bei gleicher Genauigkeit der Wellenlängen mindestens $= 14$, $N \gtreqless 14$ sein.

Ich nenne die $N^{te}$ Liniengruppe $G_N$, welche noch mit hinreichender Genauigkeit dem Balmer'schen Proportionalitätsgesetze folgt, die »innere Grenzgruppe« der Gruppenreihe $G_1, G_2, G_3, G_4 \ldots G_N$ und fasse alle etwa noch übrig bleibenden Linien des Wasserstoffes zu einer Gruppe »$K$« zusammen, welche »die innerste Kerngruppe« heissen soll.

»Das Spectrum der Hydrogenmolekel H—H besteht hiernach aus einer endlichen Anzahl von Liniengruppen $G_n$ für $n = 1, 2, 3, 4, 5, \ldots 14 \ldots N$ (und zwar mindestens aus 14 solchen), deren homologe Linien den Balmer'schen Zahlen: $1 - \frac{4}{(n+2)}$ für $n = 1, 2, 3, 4, 5 \ldots 14 \ldots N$ proportionale Schwingungszahlen (reciproke Wellenlängen $\frac{1}{\lambda_n}$) besitzen und eventuell aus einer ,innersten Kerngruppe $K$' relativ brechbarster Linien.«



## Tabelle I.

Die in dieser Tabelle bei den Wellenlängen $\lambda_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$ etc.) links oben angemerkten Ziffern sind die von Dr. Hasselberg gegebenen Intensitäten der betreffenden Linien (die kleinste = 1, die Intensität von $H_\gamma$ 4340·06 = 10).

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth | $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (1)<br>**5493·07**<br>3·739815<br>3·484543 | (4)<br>**4069·17**<br>3·609506<br>3·484567 | Die diesen Werthen von $\lambda_1$ und $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) hinein. | 3051·79<br>3·484555 | 327·676<br>2·515445 | (4)<br>**5536·40**<br>3·743227<br>3·487955 | (8)<br>$H_\delta$ **4101·18**<br>3·612909<br>3·487970 | Die diesen Werthen von $\lambda_1$ und $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) hinein. | 3075·83<br>3·487962 | 325·115<br>2·512038 |
| (1)<br>**5514·32**<br>3·741492<br>3·486219 | (1·2)<br>**4084·68**<br>3·611158<br>3·486219 | | 3063·51<br>3·486219 | 326·423<br>2·513781 | (2·3)<br>**5542·26**<br>3·743687<br>3·488414 | (1)<br>**4105·55**<br>3·613371<br>3·488433 | | 3079·10<br>3·488423 | 324·770<br>2·511577 |
| (2·3)<br>**5517·24**<br>3·741722<br>3·486449 | (2·3)<br>**4087·19**<br>3·611425<br>3·486486 | | 3065·26<br>3·486468 | 326·363<br>2·513532 | (1)<br>**5546·67**<br>3·744032<br>3·488760 | (1)<br>**4108·66**<br>3·613700<br>3·488761 | | 3081·49<br>3·488761 | 324·518<br>2·511239 |
| (1)<br>**5529·04**<br>3·742650<br>3·487377 | (1)<br>**4095·43**<br>3·612299<br>3·487361 | | 3071·63<br>3·487369 | 325·560<br>2·512631 | (3·4)<br>**5595·65**<br>3·747851<br>3·492578 | (1)<br>**4144·77**<br>3·617500<br>3·492562 | | 3108·64<br>3·492570 | 321·684<br>2·507430 |

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth | $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (4)<br>**5610·80**<br>3·749025<br>3·493752 | (3)<br>**4155·92**<br>3·618667<br>3·493728 | Die diesen Werthen von $\lambda_1$ und $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffsspectrum (H'-Spectrum) | 3117·02<br>3·493740 | 320·819<br>2·506260 | (3)<br>**5702·25**<br>3·756046<br>3·500774 | (1)<br>**4223·89**<br>3·625713<br>3·500774 | Die diesen Werthen von $\lambda_1$ und $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffsspectrum (H'-Spectrum) | 3167·92<br>3·500774 | 315·665<br>2·499226 |
| (1)<br>**5622·89**<br>3·749960<br>3·494687 | (1·2)<br>**4164·59**<br>3·619572<br>3·494633 | | 3123·63<br>3·494660 | 320·140<br>2·505340 | (1·2)<br>**5714·17**<br>3·756953<br>3·501681 | (2)<br>**4232·88**<br>3·626636<br>3·501697 | | 3174·90<br>3·501689 | 315·000<br>2·498311 |
| (2·3)<br>**5625·80**<br>3·750184<br>3·494912 | (1)<br>**4166·87**<br>3·619810<br>3·494871 | | 3125·30<br>3·494891 | 319·969<br>2·505109 | (1)<br>**5859·32**<br>3·767847<br>3·512575 | (10)<br>$H_\gamma$ **4340·06**<br>3·637496<br>3·512557 | | 3255·11<br>3·501566 | 307·209<br>2·487434 |
| (1)<br>**5630·97**<br>3·750583<br>3·495311 | (4)<br>**4170·66**<br>3·620205<br>3·495266 | | 3128·15<br>3·495288 | 319·677<br>2·504712 | (1)<br>**5911·32**<br>3·771684<br>3·516412 | (2)<br>**4378·77**<br>3·641352<br>3·516413 | | 3284·07<br>3·516413 | 304·500<br>2·483587 |
| (3)<br>**5641·54**<br>3·751398<br>3·496125 | (2)<br>**4178·98**<br>3·621070<br>3·496131 | | 3134·21<br>3·496128 | 319·059<br>2·503872 | (4)<br>**5924·17**<br>3·772627<br>3·517355 | (1·2)<br>**4388·53**<br>3·642319<br>3·517380 | | 3291·30<br>3·517368 | 303·831<br>2·482632 |

| $\lambda_1$ | $\lambda_2$ | | | | $\lambda_1$ | $\lambda_2$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (1) **5645·17** 3·751677 3·496404 | (3) **4181·52** 3·621334 3·496395 | Die diesen Werthen von $\lambda_1$ und $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) | 3136·17 3·496400 | 318·860 2·503600 | (1) **5927·48** 3·772870 3·517597 | (2) **4390·34** 3·642498 3·517559 | Die diesen Werthen von $\lambda_1$ und $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) | 3292·90 3·517578 | 303·684 2·482421 |
| (2) **5666·37** 3·753305 3·498032 | (2) **4197·68** 3·623009 3·498070 | | 3148·12 3·498051 | 317·650 2·501949 | (1) **5941·15** 3·773871 3·518598 | (2) **4400·22** 3·643474 3·518536 | | 3300·40 3·518567 | 302·993 2·481433 |
| (1) **5675·36** 3 753993 3·498721 | (6) **4204·39** 3·623703 3·498764 | | 3153·13 3·498742 | 317·145 2·501258 | (1) **5955·47** 3·774916 3·519644 | (3·4) **4411·67** 3·644603 3·519662 | | 3308·67 3·519654 | 302·236 2 480346 |
| (3·4) **5681·64** 3·754474 3·499201 | (2) **4208·53** 3·624130 3·499192 | | 3156·43 3·499196 | 316·813 2·500804 | (3) **5962·62** 3·775437 3·520165 | (2·3) **4416·70** 3·645098 3·520159 | | 3312 55 3·520162 | 301·882 2·479838 |
| (3·4) **5683·09** 3·754584 3·499312 | (2·3) **4209·51** 3·624231 3·499298 | | 3157·20 3·499302 | 316·736 2·500698 | (3·4) **5966·57** 3·775725 3·520452 | (1) **4419·57** 3·645380 3·520441 | | 3314·72 3·520447 | 301·685 2·479553 |
| (1·2) **5699·34** 3·755824 3·500552 | (3) **4221·62** 3·625479 3·500540 | | 3166·26 3·500546 | 315·830 2·499454 | (3) **5969·15** 3·775912 3·520640 | (1) **4422·05** 3·645624 3·520685 | | 3316 36 3·520662 | 301·535 2·479338 |

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth | $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (5) | (1) | Die diesen Werthen von $\lambda_1$ und $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) | | | (1·2) | (2·3) | Die diesen Werthen von $\lambda_1$ und $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) | | |
| **5974·87** | **4425·21** | | 3319·14 | 301·283 | **6055·67** | **4485·18**[2] | | 3364·05 | 297·260 |
| 3·776328 | 3·645934 | | | | 3·782162 | 3·651775 | | | |
| 3·521056 | 3·520995 | | 3·521025 | 2·478975 | 3·526890 | 3·526836 | | 3·526863 | 2·473137 |
| (1) | (<1) | | | | (4) | (1) | | | |
| **5997·38** | **4412·28** | | 3331·77 | 300·140 | **6095·20** | **4514·83** | | **3386·17** | 295·319 |
| 3·777962 | 3·647601 | | | | 3·784988 | 3·654641 | | | |
| 3·522689 | 3·522662 | | 3·522676 | 2·477324 | 3·529715 | 3·529703 | | 3·529709 | 2·470291 |
| (1) | (3) | | | | (1) | (2) | | | |
| **6004·24** | **4446 95** | | 3335·45 | 299·809 | **6112·04** | **4528·07** | | 3395·81 | 294·480 |
| 3·778458 | 3·648062 | | | | 3·768186 | 3·655913 | | | |
| 3·523186 | 3·523123 | | 3·523154 | 2·476846 | 3·530914 | 3·530974 | | 3·530944 | 2·469056 |
| (1) | (1·2) | | | | (1·2) | (1·2) | | | |
| **6006·40** | **4449·18** | | 3336·87 | 299·682 | **6118·42** | **4532·06** | | 3399·08 | 294·197 |
| 3·778614 | 3·648275 | | | | 3·786639 | 3·656296 | | | |
| 3·523342 | 3·523336 | | 3·523339 | 2·476661 | 3·531367 | 3·531357 | | 3·531362 | 2·468638 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (1)<br>**6011·02** ‖<br>3·778948<br>3·523676 | (1)<br>**4452·24**<br>3·648579<br>3·523640 | Die diesen Werthen von $\lambda_1$ und $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_4$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) | 3339·32<br>3·523658 | 299·462<br>2·476342 | (6)<br>**6120·98**<br>3·786821<br>3·531549 | (3)<br>**4533·72**<br>3·656455<br>3·531516 | Die diesen Werthen von $\lambda_1$ und $\lambda_2$ entsprechenden Werthe von $\lambda_3$, $\lambda_1$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) | 3400·42<br>3·531532 | 294·081<br>2·468468 |
| (1·2)<br>**6042·30**<br>3·781202<br>3·525930 | (1·2)<br>**4476·39**[1]<br>3·650928<br>3·525989 | | 3357·06<br>3·525959 | 297·879<br>2·474041 | (4)<br>**6126·61** n.<br>3·787220<br>3·531948 | (1·2)<br>**4538·39**<br>3·656902<br>3·531963 | | 3403·73<br>3·531955 | 293·795<br>2·468055 |
| (1·2)<br>**6044·44**<br>3·781356<br>3·526084 | (1)<br>**4477·85**<br>3·651070<br>3·526131 | | 3358·20<br>3·526107 | 297·778<br>2·473893 | (1)<br>**6138·80**<br>3·788083<br>3·532811 | (1)<br>**4547 09**<br>3·657734<br>3·532795 | | 3410·38<br>3·532803 | 293·222<br>2·467197 |
| (2·3)<br>**6047·24**<br>3·781557<br>3·526285 | (1)<br>**4479·24**<br>3·651204<br>3·526266 | | 3359·50<br>3·526275 | 297·663<br>2·473725 | (1)<br>**6140·68**<br>3·788216<br>3·532944 | (1)<br>**4548·97**<br>3·657913<br>3·532974 | | 3411·61<br>3·532959 | 293·117<br>2·467041 |

[1] Mittel aus (1) 4476·64 (1883) und (1·2) 4476·15 (1884).
[2] Mittel aus (2) 4485·20 (1883) und (2·3) 4485·07 (1884).
n = neblig.
‖ doppelt.

| $H'\lambda_1$ beob<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|
| (1·2)<br>**6143·33**<br>3·788404<br>3·533131 | (2)<br>**4550·23**<br>3·658033<br>3·533095 | (2)<br>**4063·17**<br>3·608865<br>3·533144 | Die diesen Werthen von $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ entsprechenden Werthe von $\lambda_4, \lambda_5 \ldots$ fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum ($H'$-Spectrum) | 3412·89<br>3·533123 | 293·006<br>2·466877 |
| (1·2)<br>**6145·70**<br>3·788571<br>3·533299 | | (1)<br>**4064·69**<br>3·609027<br>3·533307 | | 3414·31<br>3·533303 | 292·885<br>2·466697 |
| (1·2)<br>**6150·74**<br>3·788927<br>3·533655 | (2)<br>**4556·47** n.<br>3·658628<br>3·533690 | | | 3417·21<br>3·533672 | 292·636<br>2·466328 |
| (1·2)<br>**6152·65**<br>3·789062<br>3·533790 | (2)<br>**4557·85** n.<br>3·658760<br>3·533821 | (4)<br>**4069·17**<br>3·609506<br>3·533785 | | 3418·21<br>3·533799 | 292·551<br>2·466201 |
| (2)<br>**6154·94**<br>3·789224<br>3·533951 | | (1·2)<br>**4070·72**<br>3·609671<br>3·533951 | | 3419·41<br>3·533951 | 292·448<br>2·466049 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (1·2)<br>**6158·68**<br>3·789488<br>3·534215 | (2)<br>**4561·41**<br>3·659099<br>3·534160 | (1)<br>**4073·58**<br>3·609976<br>3·534256 | 3421·45<br>3·534210 | 292·274<br>2·465790 |
| (3·4)<br>**6161·22**<br>3·789667<br>3·534394 | (1)<br>**4564·38**<br>3·659382<br>3·534443 | | 3423·09<br>3·534419 | 292·133<br>2·465581 |
| (2)<br>**6175·57**<br>3·790677<br>3·535405 | (2·3)<br>**4574·80**<br>3·660372<br>3·535433 | (1·2)<br>**4084·68**<br>3·611158<br>3·535437 | 3431·03<br>3·535425 | 291·457<br>2·464575 |
| (4)<br>**6182·19**<br>3·791142<br>3·535870 | (4)<br>**4579·44**<br>3·660812<br>3·535874 | | 3434·56<br>3·535872 | 291·158<br>2·464128 |
| (1·2)<br>**6200·76**<br>3·792445<br>3·537172 | | (8)<br>11; **4101·18**<br>3·612909<br>3·537188 | 3444·93<br>3·537180 | 290·282<br>2·462820 |

Die diesen Werthen von $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ entsprechenden Werthe von $\lambda_1$, $\lambda_5$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum)

Im Folgenden deuten Striche: — in den einzelnen sonst leeren Rubriken an, dass die an diese Stellen gehörigen Glieder $\lambda_n$ der betreffenden Balmer'schen Reihen ausserhalb des von Hasselberg gegebenen Spectrums fallen.

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|
| (1)<br>**6232·09**<br>3·794634<br>3·539361 | (3)<br>**4616·79**<br>3·664340<br>3·539401 | | Die diesen Werthen von $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ entsprechenden Werthe von $\lambda_4$, $\lambda_5$ etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) | 3462·43<br>3·539381 | 288·814<br>2·460619 |
| (3·4)<br>**6237·26**<br>3·794994<br>3·539721 | (1)<br>**4619·94**<br>3·664636<br>3·539698 | | | 3465·05<br>3·539709 | 288·596<br>2·460291 |
| (1)<br>**6269·63**<br>3·797242<br>3·541969 | (1)<br>**4644·40**<br>3·666930<br>3·541991 | | | 3483·21<br>3·541980 | 287·091<br>2·458020 |
| (3·4)<br>**6296·90**<br>3·799127<br>3·543854 | (2)<br>**4664·90**<br>3·668842<br>3·543904 | (1·2)<br>**4164·59**<br>3·619572<br>3·543852 | | 3498·40<br>3·543870 | 285·845<br>2·456130 |

| $H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$ | $H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$ | $H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$ | $H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$ | $H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$ | $H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$ | $H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$ | $H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$ | $h$ Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (1·2) **6300·75** 3·799392 3·544120 | (1) **4667·00** 3·669038 3·544099 | (1) **4166·87** 3·619810 3·544089 | — | — | — | — | — | 3500·28 3·544103 | 285·691 2·455897 |
| (1) **6358·54** 3·803357 3·548085 | (1) **4710·33** 3·673051 3·548113 | (1·2) **4205·46** 3·623814 3·548093 | — | — | — | — | — | 3532·62 3·548097 | 283·076 2·451903 |
| — | (2) **4713·14** 3·673310 3·548372 | (2) **4208·53** 3·624130 3·548410 | — | — | — | — | — | 3535·01 3·548391 | 282·885 2·451609 |
| — | (1) **4740·31** 3·675807 3·550868 | (1) **4232·12** 3·626558 3·550837 | — | — | — | — | — | 3555·11 3·550853 | 281·285 2·449147 |
| — | (1·2) **4741·86** 3·675949 3·551010 | (2) **4233·26** 3·626675 3·550954 | — | — | — | — | — | 3556·17 3·550982 | 281·202 2·449018 |

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^7 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^8 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (2)<br>**4822·20**<br>3·683245<br>3·558306 | | (4)<br>**4069·17**<br>3·609506<br>3·558353 | — | — | — | — | 3616·84<br>3·558330 | 276·484<br>2·441670 |
| — | (2·3)<br>**4837·31**<br>3·684604<br>3·559665 | | (1·2)<br>**4081·85**<br>3·610857<br>3·559705 | — | — | — | — | 3628·15<br>3·559685 | 275·623<br>2·440315 |
| [illegible] | (1·2)<br>**4841·45**<br>3·684976<br>3·560037 | | (1·2)<br>**4084·68**<br>3·611158<br>3·560006 | — | — | — | — | 3630·96<br>3·560021 | 275·409<br>2·439979 |
| [illegible] | (2)<br>**4855·77**<br>3·686258<br>3·561319 | | (1·2)<br>**4096·88**<br>3·612453<br>3·561301 | — | — | — | — | 3641·75<br>3·561310 | 274·593<br>2·438690 |
| [illegible] | $H_\beta$ **4860·60**<br>3·686690<br>3·561751 | (10)<br>$H_\gamma$ **4340·06**<br>3·637496<br>3·561775 | (8)<br>$H_\delta$ **4101·18**<br>3·612909<br>3·561756 | — | — | — | — | 3645·53[1]<br>3·561761 | 274·308<br>2·438239 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (1) **4866·34** 3·687203 3·562264 | | (1) **4105·55** 3·613371 3·562219 | — | — | — | — | 3649·57 3·562241 | 274·005 2·437759 |
| — | | (1) **4386·86** 3·642154 3·566433 | (1) **4145·38** 3·617565 3·566412 | — | — | — | — | 3684·87 3·566422 | 271·380 2·433578 |
| — | (5) **4927·95** 3·692666 3·567727 | (2) **4400·22** 3·643474 3·567754 | (2) **4158·68** 3·618955 3·567803 | — | — | — | — | 3696·25 2·567761 | 270·544 2·432239 |
| — | (2) **4931·50** 3·692979 3·568040 | | (2·3) **4161·35** 3·619234 3·568082 | — | — | — | — | 3698·80 3 568061 | 270·358 2·431939 |
| | (5) **4933·54** 3·693159 3·568220 | | (1·2) **4163·00** 3·619406 3·568254 | — | — | — | — | 3700·30 3·568237 | 270·248 2·431763 |

[1] Von der Balmer'schen Hauptreihe $h = 3645·5$ fallen nur die drei Linien $H_\beta$, $H_\gamma$, $H_\delta$ in den Bereich des von Dr. B. Hasselberg gefundenen zusammengesetzten Wasserstoffspectrums.

| H'$\lambda_1$ beob. log $\lambda_1$ log $h$ | H'$\lambda_2$ beob. log $\lambda_2$ log $h$ | H'$\lambda_3$ beob. log $\lambda_3$ log $h$ | H'$\lambda_4$ beob. log $\lambda_4$ log $h$ | H'$\lambda_5$ beob. log $\lambda_5$ log $h$ | H'$\lambda_6$ beob. log $\lambda_6$ log $h$ | H'$\lambda_7$ beob. log $\lambda_7$ log $h$ | H'$\lambda_8$ beob. log $\lambda_8$ log $h$ | $h$ Mittelwerth log $h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth log $[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (1) **4935·80** 3·693358 3·568419 | | (1 2) **4164·59** 3·619572 3·568420 | — | — | — | — | 3701·85 3·568419 | 270·135 2·431581 |
| — | (2) **4938·82** 3·693623 3·568684 | (1·2) **4409·86** 3·644425 3·568704 | (1) **4166·87** 3·619810 3·568658 | — | — | — | — | 3704·09 3·568682 | 269·971 2·431318 |
| — | (3) **4956·02** 3·695133 3·570194 | (1) **4425·21** 3·645934 3·570213 | (3) **4181·52** 3·621334 3·570182 | — | — | — | — | 3717·01 3·570196 | 269·032 2·429804 |
| — | (1) **4975·60** 3·696846 3·571907 | (<1) **4442·23** 3·647601 3·571880 | (2) **4197·68** 3·623009 3·571857 | (2) **4063·17** 3·608865 3·571881 | — | — | — | 3731·48 3·571881 | 267·991 2·428119 |
| — | (1) **4977·24** 3·696989 3·572050 | (1) **4448·54** 3·647729 3·572008 | (3·4) **4199·19** 3·623166 3·572013 | (1) **4064·69** 3·609027 3·572044 | — | — | — | 3732·75 3·572029 | 267·899 2·427971 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (1)<br>**4982·54**<br>3·697451<br>3·572512 | (1·2)<br>**4449·13**<br>3·648275<br>3·572554 | (6)<br>**4204·39**<br>3·623703<br>3·572551 | (4)<br>**4069·17**<br>3·609506<br>3·572522 | — | — | | 3737·10<br>3·572535 | 267·587<br>2·427465 |
| — | (1·2)<br>**4989·53**<br>3·698060<br>3·573121 | (1·2)<br>**4454·87**<br>3·648835<br>3·573114 | (2·3)<br>**4209·51**<br>3·624231<br>3·573079 | | — | — | — | 3742·01<br>3·573105 | 267·236<br>2·426895 |
| — | (3)<br>**5015·87**<br>3·700346<br>3·575408 | (1)<br>**4477·85**<br>3·651070<br>3.575349 | (1)<br>**4232·12**<br>3·626558<br>3·575405 | (1)<br>**4095·94**<br>3·612354<br>3·575370 | — | — | — | 3761·69<br>3·575383 | 265·838<br>2·424617 |
| — | | (1)<br>**4479·24**<br>3·651204<br>3·575484 | (2)<br>**4233·26**<br>3·626675<br>3·575522 | (1·2)<br>**4096·88**<br>3·612453<br>3·575470 | — | — | — | 3762·63<br>3·575492 | 265·771<br>2·424508 |
| — | (1)<br>**5019·80**<br>3·700686<br>3·575748 | | (2)<br>**4235·92**<br>3·626948<br>3·575795 | | — | — | — | 3765·05<br>3·575771 | 265·600<br>2·424229 |
| — | | (3)<br>**4489·55**<br>3·652203<br>3·576482 | (2)<br>**4242·73**<br>3·627645<br>3·576493 | | — | — | — | 3771·27<br>3·576487 | 265·163<br>2·423513 |

| H'$\lambda_1$ beob.<br>log $\lambda_1$<br>log $h$ | H'$\lambda_2$ beob.<br>log $\lambda_2$<br>log $h$ | H'$\lambda_3$ beob.<br>log $\lambda_3$<br>log $h$ | H'$\lambda_4$ beob.<br>log $\lambda_4$<br>log $h$ | H'$\lambda_5$ beob.<br>log $\lambda_5$<br>log $h$ | H'$\lambda_6$ beob.<br>log $\lambda_6$<br>log $h$ | H'$\lambda_7$ beob.<br>log $\lambda_7$<br>log $h$ | H'$\lambda_8$ beob.<br>log $\lambda_8$<br>log $h$ | $h$ Mittelwerth<br>log $h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>log $[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | | (1·2)<br>**4492·63**<br>3·652501<br>3·576780 | | (1)<br>**4109·43**<br>3·613782<br>3·576798 | — | — | — | 3773·89<br>3·576789 | 264·979<br>2·423211 |
| — | (3)<br>**5040·91**<br>3·702509<br>3·577570 | (1)<br>**4501·03**<br>3·653312<br>3·577591 | | | — | — | — | 3780·67<br>3·577581 | 264·496<br>2·422419 |
| — | (3·4)<br>**5063·32**<br>3·704435<br>3·579497 | (1)<br>**4520·40**<br>3·655177<br>3·579456 | | | — | — | — | 3797·31<br>3·579476 | 263·344<br>2·420524 |
| — | (2)<br>**5074·90**<br>3·705428<br>3·580489 | | | (1)<br>**4144·77**<br>3·617501<br>3·580517 | — | — | — | 3806·30<br>3·580503 | 262·722<br>2·419497 |
| — | (3)<br>**5081·06**<br>3·705949<br>3·581010 | (1·2)<br>**4537·05**<br>3·656774<br>3·581053 | | | (1)<br>**4064·69**<br>3·609027<br>3·580999 | — | — | 3810·84<br>3·581021 | 262·409<br>2·418979 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (1)<br>**5089·54**<br>3·706679<br>3·581740 | | | (3)<br>**4155·92**<br>3·618667<br>3·581684 | [1] | — | — | 3816·91<br>3·581712 | 261·992<br>2·418288 |
| — | (1)<br>**5094·20**<br>3·707076<br>3·582137 | (1)<br>**4548·97**<br>3·657913<br>3·582192 | | | | — | — | 3820·89<br>3·582165 | 261·719<br>2·417835 |
| — | (1)<br>**5095·58**<br>3·707194<br>3·582255 | (2)<br>**4550·23**<br>3·658033<br>3·582313 | | (2·3)<br>**4161·35**<br>3·619234<br>3·582251 | | — | — | 3821·84<br>3·582273 | 261·654<br>2·417727 |
| — | (1)<br>**5099·06**<br>3·707490<br>3·582551 | (3)<br>**4553·33**<br>3·658329<br>3·582609 | | (1·2)<br>**4164·59**<br>3·619572<br>3·582589 | | — | — | 3824·57<br>3·582583 | 261·467<br>2·417417 |
| — | (1·2)<br>**5108·45**<br>3·708289<br>3·583350 | (2)<br>**4561·41**<br>3·659099<br>3·583379 | | | (2·3)<br>**4087·19**<br>3·611425<br>3·583396 | — | — | 3831·55<br>3·583375 | 260·991<br>2·416625 |
| — | (3)<br>**5113·29**<br>3·708701<br>3·583762 | | | (6)<br>**4176·47**<br>3·620809<br>3·583826 | | — | — | 3835·25<br>3·583794 | 260·739<br>2·416206 |

[1] Ha[illegible]lberg 1884: H′4070·72, falls es um etwa 0·7 gegen den wahren Werth zu klein ist.

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | | (4)<br>**4567·21**<br>3·659651<br>3·583930 | | (2·3)<br>**4177·11**<br>3·620876<br>3·583892 | | — | — | 3836·29<br>3·583911 | 260·668<br>2·416089 |
| — | (1)<br>**5120·61**<br>3·709322<br>3·584383 | (4)<br>**4571·74** n.<br>3·660082<br>3·584361 | | (3)<br>**4181·52**<br>3·621334<br>3·584351 | (1)<br>**4095·94**<br>3·612354<br>3·584325 | — | — | 3840·21<br>3·584355 | 260·402<br>2·415645 |
| — | (1)<br>**5127·29**<br>3·709888<br>3·584949 | (2)<br>**4577·12**<br>3·660592<br>3·584872 | | | (8)<br>$H_\delta$ **4101·18**<br>3·612909<br>3·584880 | — | — | 3845·03<br>3·584900 | 260·076<br>2·415100 |
| — | (1)<br>**5131·54**<br>3·710248<br>3·585309 | (3)<br>**4582·03**<br>3·661058<br>3·585337 | | | (1)<br>**4105·55**<br>3·613371<br>3·585343 | — | — | 3848·84<br>3·585330 | 259·819<br>2·414670 |
| — | (1)<br>**5136·65**<br>3·710680<br>3·585741 | | | (3·4)<br>**4194·98**<br>3·622730<br>3·585746 | (1)<br>**4109·43**<br>3·613782<br>3·585753 | — | — | 3852·54<br>3·585747 | 259·569<br>2·414253 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (2·3)<br>**5142·84**<br>3·711203<br>3·586264 | | (3)<br>**4338·78**<br>3·637368<br>3·586215 | (3·4)<br>**4199·19**<br>3·623166<br>3·586182 | | — | — | 3856·74<br>3·586220 | 259·286<br>2·413780 |
| — | (1)<br>**5170·88**<br>3·713564<br>3·588626 | (3)<br>**4616·79**<br>3·664340<br>3·588620 | | | | | — | 3878·13<br>3·588623 | 257·856<br>2·411377 |
| — | | (3)<br>**4617·54**<br>3 664411<br>3·588690 | | (2)<br>**4223·36**<br>3·625658<br>3·588674 | | | — | 3878·66<br>3·588682 | 257·821<br>2·411318 |
| — | (2)<br>**5174·26**<br>3·713848<br>3·588909 | (1)<br>**4619·94**<br>3·664636<br>3·588916 | | | | (1)<br>**4082·38**<br>3·610913<br>3·588919 | — | 3880·74<br>3·588915 | 257·683<br>2·411085 |
| — | | (3·4)<br>**4626·86**<br>3·665286<br>3·589566 | | (1)<br>**4232·12**<br>3·626558<br>3·589574 | (1)<br>**4145·38**<br>3·617564<br>3·589536 | | — | 3886·50<br>3·589559 | 257·301<br>2·410441 |
| — | (1)<br>**5190·09**<br>3·715175<br>3·590236 | (1)<br>**4633·60**<br>3·665918<br>3·590198 | (2)<br>**4378·77**<br>3·641352<br>3·590200 | | | (1)<br>**4094·89**<br>3·612242<br>3·590248 | | 3892·42<br>3·590220 | 256·909<br>2·409780 |

n. = neblig.

| $H'\lambda_1$ beob. $\log\lambda_1$ $\log h$ | $H'\lambda_2$ beob. $\log\lambda_2$ $\log h$ | $H'\lambda_3$ beob. $\log\lambda_3$ $\log h$ | $H'\lambda_4$ beob. $\log\lambda_4$ $\log h$ | $H'\lambda_5$ beob. $\log\lambda_5$ $\log h$ | $H'\lambda_6$ beob. $\log\lambda_6$ $\log h$ | $H'\lambda_7$ beob. $\log\lambda_7$ $\log h$ | $H'\lambda_8$ beob. $\log\lambda_8$ $\log h$ | $h$ Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (2) **5198·93** 3·715914 3·590975 | | (1) **4386·86** 3·642154 3·591001 | | | | (3) **4062·07** 3·608747 3·591019 | 3899·40 3·590998 | 256·449 2·409002 |
| — | (1) **5201·93** 3·716165 3·591226 | (1) **4644·40** 3·666930 3·591209 | (1·2) **4388·53** 3·642319 3·591167 | | (2·3) **4161·35** 3·619234 3·591206 | | | 3901·23 3·591202 | 256·329 2·408798 |
| — | (2) **5237·36** 3·719112 3·594174 | | (1) **4418·74** 3·645298 3·594146 | | | | | 3927·89 3·594160 | 254·589 2·405840 |
| — | (3) **5263·65** 3·721287 3·596348 | | (<1) **4440·72** 3·647453 3·596301 | | | | | 3947·52 3·596324 | 253·323 2·403675 |
| — | (2·3) **5283·64** 3·722933 3·597994 | (4) **4718·33** 3·673788 3·598068 | (1) **4458·31** 3·649170 3·598018 | | (1) **4226·83** 3·626015 3·597986 | | | 3962·93 3·598016 | 252·338 2·401984 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (2)<br>**5308·38**<br>3·724962<br>3·600023 | (1)<br>**4740·31**<br>3·675807<br>3·600086 | (1)<br>**4479·24**<br>3·651204<br>3·600052 | | | | | 3981·56<br>3·600054 | 251·158<br>2·399946 |
| — | (2)<br>**5317·28**<br>3·725690<br>3·600751 | | (2·3)<br>**4486·91**<br>3·651947<br>3·600795 | | | (3·4)<br>**4194·98**<br>3·622730<br>3·600735 | | 3988·05<br>3·600760 | 250·749<br>2·399240 |
| — | (1)<br>**5319·60**<br>3·725879<br>3·600940 | | (1)<br>**4488·39**<br>3·652091<br>3·600938 | | | | (3)<br>**4155·92**<br>3·618667<br>3·600938 | 3989·69<br>3·600939 | 250·646<br>2·399061 |
| — | (1)<br>**5321·36**<br>3·726023<br>3·601084 | | (3)<br>**4489·55**<br>3·652203<br>3·601050 | | | | | 3990·86<br>3·601067 | 250·572<br>2·398933 |
| — | | | (1)<br>**4494·32**<br>3·652664<br>3·601512 | | | | (2·3)<br>**4161·35**<br>3·619234<br>3·601506 | 3994·92<br>3·601509 | 250·318<br>2·398491 |
| — | | | (1)<br>**4495·91**<br>3·652818<br>3·601665 | | | (6)<br>**4204·39**<br>3·623703<br>3·601709 | (1·2)<br>**4163·00**<br>3·619406<br>3·601678 | 3996·54<br>3·601684 | 250·217<br>2·398316 |

[1] Mittel aus (1) 4458·15 (1884), (1) 4458·47 (1883).

| $H'\lambda_1$ beob. $\log\lambda_1$ $\log h$ | $H'\lambda_2$ beob. $\log\lambda_2$ $\log h$ | $H'\lambda_3$ beob. $\log\lambda_3$ $\log h$ | $H'\lambda_4$ beob. $\log\lambda_4$ $\log h$ | $H'\lambda_5$ beob. $\log\lambda_5$ $\log h$ | $H'\lambda_6$ beob. $\log\lambda_6$ $\log h$ | $H'\lambda_7$ beob. $\log\lambda_7$ $\log h$ | $H'\lambda_8$ beob. $\log\lambda_8$ $\log h$ | $h$ Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (1) **5331·04** 3·726812 3·601873 | | (3) **4497·53**n. 3·652974 3·601822 | | | (1·2) **4205·46** 3·623813 3·601819 | (1·2) **4164·59** 3·619572 3·601845 | 3997·97 3·601840 | 250·127 2·398160 |
| — | | (2·3) **4762·53** 3·677838 3·602117 | (1) **4501·03** 3·653312 3·602159 | | | (2) **4208·53** 3·624130 3·602136 | | 4000·71 3·602137 | 249·955 2·397863 |
| — | (2·3) **5335·87** 3·727205 3·602266 | | | | | (2·3) **4209·51** 3·624231 3·602237 | | 4001·77 3·602252 | 249·890 2·397748 |
| — | (1) **5343·17** 3·727799 3·602860 | | | | | | (3) **4174·51** 3·620606 3·602877 | 4007·45 3·602868 | 249·535 2·397132 |
| — | | (1) **4772·92** 3·678784 3·603063 | (1) **4509·85** 3·654162 3·603010 | | | | | 4009·00 3·603036 | 249·438 2·396964 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | | | (1)<br>**4514·83**<br>3·654641<br>3·603489 | | | (3)<br>**4221·62**<br>3·625479<br>3·603485 | | 4013·16<br>3·603487 | 249·180<br>2·396513 |
| — | (1)<br>**5855·78**<br>3·728823<br>3·603884 | (1)<br>**4781·68**<br>3·679581<br>3·603860 | | | | | | 4016·72<br>3·603872 | 248·959<br>2·396128 |
| — | | (1·2)<br>**4783·74**<br>3·679768<br>3·604047 | (1)<br>**4520·40**<br>3·655177<br>3·604024 | | | (1)<br>**4226·83**<br>3·626015<br>3·604021 | | 4018·19<br>3·604031 | 248·868<br>2·395969 |
| — | | (1·2)<br>**4785·00**<br>3·679882<br>3·604161 | (1)<br>**4522·27**<br>3·655356<br>3·604204 | | | | | 4019·60<br>3·604183 | 248·781<br>2·395817 |
| — | (2·3)<br>**5365·00**<br>3·729570<br>3·604631 | (1·2)<br>**4789·93**<br>3·680329<br>3·604608 | | | | (2)<br>**4232·88**<br>3·626636<br>3·604642 | | 4023·71<br>3·604627 | 248·527<br>2·395373 |
| — | | (2)<br>**4796·08**<br>3·680886<br>3·605166 | (1·2)<br>**4532·06**<br>3·656296<br>3·605143 | (1)<br>**4386·86**<br>3·642154<br>3·605170 | | | | 4028·65<br>3·605160 | 248·222<br>2·394840 |

n. = neblig.

| $H'\lambda_1$ beob. $\log\lambda_1$ $\log h$ | $H'\lambda_2$ beob. $\log\lambda_2$ $\log h$ | $H'\lambda_3$ beob. $\log\lambda_3$ $\log h$ | $H'\lambda_4$ beob. $\log\lambda_4$ $\log h$ | $H'\lambda_5$ beob. $\log\lambda_5$ $\log h$ | $H'\lambda_6$ beob. $\log\lambda_6$ $\log h$ | $H'\lambda_7$ beob. $\log\lambda_7$ $\log h$ | $H'\lambda_8$ beob. $\log\lambda_8$ $\log h$ | $h$ Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (2)<br>**5372·59**<br>3·730184<br>3·605245 | (3)<br>**4796·81**<br>3·680953<br>3·605232 | (3)<br>**4533·72**<br>3·656455<br>3·605302 | (1·2)<br>**4388·53**<br>3·642319<br>3·605335 | | | (2)<br>**4197·68**<br>3·623009<br>3·605281 | 4029·76<br>3·605279 | 248·154<br>2·394721 |
| | (4)<br>**5387·53**<br>3·731390<br>3·606451 | | | | | | (2·3)<br>**4209·51**<br>3·624232<br>3·606503 | 4040·89<br>3·606477 | 247·470<br>3·393523 |
| | (1)<br>**5390·51**<br>3·731630<br>3·606691 | (2)<br>**4812·93**<br>3·682410<br>3·606689 | | | | | (1)<br>**4211·27**<br>3·624413<br>3·606684 | 4042·85<br>3·606688 | 247·350<br>2·393212 |
| — | (1)<br>**5391·67**<br>3·731723<br>3·606784 | | (1)<br>**4548·97**<br>3·657913<br>3·606761 | | | | (4)<br>**4211·83**<br>3·624471<br>3·606742 | 4043·55<br>3·606762 | 247·308<br>2·393238 |
| — | (2)<br>**5400·48**<br>3·732432<br>3·607494 | (2)<br>**4822·20**<br>3·683245<br>3·607524 | (2)<br>**4556·47** n<br>3·658628<br>3·607476 | (1·2)<br>**4409·86**<br>3·644425<br>3·607441 | | | | 4050·27<br>3·607484 | 246·897<br>2·392516 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (1)<br>**5406·26**<br>3·732897<br>3·607958 | | (2)<br>**4561·41**<br>3·659099<br>3·607947 | | | | (2)<br>**4223·36**<br>3·625658<br>3·607929 | 4054·57<br>3·607945 | 246·635<br>2·392055 |
| — | (1)<br>**5408·18**<br>3·733051<br>3·608112 | | (2)<br>**4562·86**<br>3·659237<br>3·608085 | (2)<br>**4416·87**[1]<br>3·645115<br>3·608131 | | | | 4056·10<br>3·608109 | 246·543<br>2·391891 |
| — | (1)<br>**5409·26**<br>3·733138<br>3·608199 | | (1)<br>**4564·38**<br>3·659382<br>3·608229 | | | | | 4057·08<br>3·608214 | 246·482<br>2·391786 |
| — | (1)<br>**5427·84**<br>3·734627<br>3·609688 | | (4)<br>**4579·44**<br>3·660812<br>3·609660 | | | | | 4070·75<br>3·609674 | 245·655<br>2·390326 |
| — | Hg**5459·90**<br>3·737185<br>3·612246 | (3)<br>**4875·23**<br>3·687995<br>3·612274 | (1·2)<br>**4606·64**<br>3·663384<br>3·612232 | | | | | 4094·97<br>3·612251 | 244·202<br>2·387749 |

n. = neblig.

[1] Mittel aus (2) 4417·04 (1883), (2·3) 4416·70 (1884).

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (4)<br>**5504·50**<br>3·740718<br>3·615779 | | (1)<br>**4644·40**<br>3·666930<br>3·615777 | (1)<br>**4495·91**<br>3·652518<br>3·615834 | | | | 4128·54<br>3·615797 | 242·216<br>2·384203 |
| | (1·2)<br>**5525·98**<br>3·742409<br>3·617470 | (5)<br>**4933·54**<br>3·693159<br>3·617438 | (2·3)<br>**4662·25**<br>3·668596<br>3·617443 | | | | | 4144·29<br>3·617450 | 241·296<br>2·382550 |
| | (1)<br>**5529·04**<br>3·742650<br>3·617711 | (1)<br>**4935·80**<br>3·693358<br>3·617637 | (2)<br>**4664·90**<br>3·668842<br>3·617690 | (1)<br>**4514·83**<br>3·654641<br>3·617658 | (1)<br>**4422·65**<br>3·645683<br>3·617654 | | | 4146·39<br>3·617670 | 241·174<br>2·382330 |
| | | | (1·2)<br>**4678·30**<br>3·670088<br>3·618936 | (2)<br>**4528·07**<br>3·655913<br>3·618929 | | | | 4158·46<br>3·618932 | 240·474<br>2·381068 |
| | (1)<br>**5546·67**<br>3·744032<br>3·619093 | (1)<br>**4952·03**<br>3·694783<br>3·619063 | (2)<br>**4679·60**<br>3·670209<br>3·619056 | | | | | 4159·78<br>3·619071 | 240·397<br>2·380929 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (2·3)<br>**5551·45**<br>3·744406<br>3·619468 | (3)<br>**4956·02**<br>3·695133<br>3·619412 | (1)<br>**4683·67**<br>3·670586<br>3·619434 | (3)<br>**4533·72**<br>3·656455<br>3·619461 | (<1)<br>**4440·72**<br>3·647453<br>3·619425 | | | 4163·32<br>3·619440 | 240·193<br>2·380560 |
| — | (1·2)<br>**5554·04**<br>3·744609<br>3·619670 | | (1·2)<br>**4685·97**<br>3·670799<br>3·619647 | | (1)<br>**4443·58** [1]<br>3·647733<br>3·619604 | | (3)<br>**4338·78**<br>3·637368<br>3·619639 | 4165·48<br>3·619665 | 240·068<br>2·380335 |
| — | | (1)<br>**4960·42**<br>3·695518<br>3·619798 | | (1·2)<br>**4537·05**<br>3·656774<br>3·619790 | (2)<br>**4444·61**<br>3·647834<br>3·619805 | | (10)<br>$H_\gamma$ **4340·06**<br>3·637496<br>3·619767 | 4166·68<br>3·619790 | 239·999<br>2·380210 |
| — | | | (1·2)<br>**4691·22**<br>3·671286<br>3·620133 | | | (1)<br>**4386·86**<br>3·642154<br>3·620159 | | 4170·10<br>3·620146 | 239·802<br>2·379854 |
| — | | (3)<br>**4966·13**<br>3·696018<br>3·620297 | | (1·2)<br>**4542·87**<br>3·657330<br>3·620347 | (1)<br>**4450·11**<br>3·648371<br>3·620342 | (1·2)<br>**4388·53**<br>3·642319<br>3·620325 | | 4171·84<br>3·620328 | 239·702<br>2·379672 |
| — | | | | (1)<br>**4548·97**<br>3·657913<br>3·620930 | (2)<br>**4456·10**<br>3·648955<br>3·620926 | | | 4177·61<br>3·620928 | 239·371<br>2·379072 |

[1] Mittel aus (1) 4443·54 (1884), (1) 4443·63 (1883).

| $W\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$ | $W\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$ | $W\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$ | $W\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$ | $W\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$ | $W\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$ | $W\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$ | $W\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (1)<br>**497[illegible]**<br>3·69[illegible]46<br>3·621125 | (1)<br>**4701·68**<br>3·672248<br>3·621096 | (2)<br>**4550·23**<br>3·658033<br>3·621050 | (1)<br>**4458·15**<br>3·649155<br>3·621126 | | | 4179·26<br>3·621099 | 239,277<br>2·378901 |
| | | (1)<br>**4978·16**<br>3·697069<br>3·621348 | | (3)<br>**4553·33**<br>3·658329<br>3·621340 | (3)<br>**4460·28**<br>3·649362<br>3·621333 | | | 4181·60<br>3·621342 | 239·143<br>2·378658 |
| | | (1)<br>**4982·54**<br>3·697451<br>3·621730 | (2·3)<br>**4708·72**<br>3·672903<br>3·621750 | (2)<br>**4557·85** n.<br>3·658760<br>3·621776 | | | | 4185·55<br>3·621752 | 238·917<br>2·378248 |
| | | | (2)<br>**4713·14**<br>3·673310<br>3·622158 | (2)<br>**4561·41**<br>3·659099<br>3·622116 | | | | 4189·25<br>3·622137 | 238·706<br>2·377863 |
| | | (1)<br>**4988·64**<br>3·697982<br>3·622261 | | (2)<br>**4562·86**<br>3·659237<br>3·622254 | | | | 4190·42<br>3·622257 | 238·640<br>2·377743 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (1·2)<br>**4989·53**<br>3·698060<br>3·622339 | | (1)<br>**4564·38**<br>3·659382<br>3·622398 | (1)<br>**4470·88**<br>3·650393<br>3·622364 | [1] | | 4191·48<br>3·622367 | 238·579<br>2·377633 |
| — | | | (4)<br>**4718·33**<br>3·673788<br>3·622636 | (4)<br>**4567·21**<br>3·659651<br>3·622667 | (2)<br>**4473·31**<br>3·650629<br>3·622600 | (3·4)<br>**4411·67**<br>3·644603<br>3·622609 | | 4194·00<br>3·622628 | 238·436<br>2·377372 |
| — | | (2)<br>**4997·26**<br>3·698732<br>3·623011 | | | (1)<br>**4477·85**<br>3·651070<br>3·623041 | | | 4197·84<br>3·623026 | 238·218<br>2·376974 |
| — | (3)<br>**5598·55**<br>3·748076<br>3·623137 | | | (4)<br>**4571·74** n.<br>3·660082<br>3·623098 | | (2·3)<br>**4416·70**<br>3·645098<br>3·623104 | | 4198·68<br>3·623113 | 238·170<br>2·376887 |
| | | | | (2·3)<br>**4574·80**<br>3·660372<br>3·623388 | (1)<br>**4481·05**<br>3·651380<br>3·623351 | (1)<br>**4419·57**<br>3·645380<br>3·623386 | | 4201·22<br>3·623375 | 238·026<br>2·376625 |

‖ doppelt.
n. = neblig.
[1] Hasselberg (1884) H'-Spectrum: 4409·86; falls um etwa 0·6 zu gross.

| $H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$ | $H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$ | $H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$ | $H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$ | $H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$ | $H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$ | $H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$ | $H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$ | $h$ Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (2) **5602·46** 3·748379 3·623440 | (3·4) **5002·70** 3·699205 3·623484 | | | | | | 4202·06 3·623462 | 237·979 2·376538 |
| | | | | (2) **4577·12** 3·660592 3·623609 | | (1) **4422·05** 3·645624 3·623629 | (2) **4378·77** 3·641352 3·623623 | 4203·59 3·623620 | 237·892 2·376380 |
| | (1) **5607·84** 3·748796 3·623857 | (3) **5007·54** 3·699624 3·623904 | | (4) **4579·44** 3·660812 2·623829 | | | | 4205·94 3·623863 | 237·759 2·376137 |
| | | | | (1) **4580·83** 3·660944 3·623961 | (2·3) **4486·91** 3·651947 3·623919 | (1) **4425·21** 3·645934 3·623940 | | 4206·68 3·623940 | 237·717 2·376060 |
| | (4) **5610·80** 3·749025 3·624080 | | | (3) **4582·03** 3·661058 3·624074 | (1) **4488·39** 3·652091 3·624062 | | | 4207·98 3·624074 | 237·643 2·375926 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | | (1·2)<br>**5010·76**<br>3·699904<br>3·624183 | | | (3)<br>**4489·55**<br>3·652203<br>3·624174 | | | 4209·00<br>3·624179 | 237·586<br>2·375821 |
| — | (1)<br>**5615·33**<br>3·749375<br>3·624436 | (4)<br>**5014·13**<br>3·700196<br>3·624475 | | | (1·2)<br>**4492·63**<br>3·652501<br>3·624472 | | (1)<br>**4386·86**<br>3·642154<br>3·624425 | 4211·65<br>3·624452 | 237·437<br>2·375548 |
| — | | (3)<br>**5015·87**<br>3·700346<br>3·624626 | (1)<br>**4740·31**<br>3·675807<br>3·624654 | | (1)<br>**4494·32**<br>3·652664<br>3·624635 | | | 4213·45<br>3·624638 | 237·335<br>2·375362 |
| — | | (1)<br>**5019·80**<br>3·700686<br>3·624966 | | | (3)<br>**4497·53**<br>3·652974<br>3·624945 | | | 4216·53<br>3·624956 | 237·162<br>2·375044 |
| — | (2·3)<br>**5625·80**<br>3·750184<br>3·625245 | | | | (1)<br>**4501·03**<br>3·653312<br>3·625283 | | | 4219·53<br>3·625264 | 236·993<br>2·374736 |
| — | (1)<br>**5630·97**<br>3·750583<br>3·625644 | | | | (1)<br>**4504·88**<br>3·653683<br>3·625655 | (<1)<br>**4442·23**<br>3·647601<br>3·625607 | | 4223·14<br>3·625635 | 236·791<br>2·374365 |

| $W'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $W'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $W'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $W'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $W'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $W'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $W'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $W'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | (1)<br>**4520·40**<br>3·655177<br>3·627148 | (1)<br>**4458·31**<br>3·649170<br>3·627176 | | 4238·01<br><br>3·627162 | 235·960<br><br>2·372838 |
| | | (2)<br>**5047·44**<br>3·703043<br>3·627322 | (1)<br>**4769·56**<br>3·678478<br>3·627326 | (3)<br>**4616·70**<br>3·664340<br>3·627357 | (1)<br>**4522·27**<br>3·655357<br>3·627328 | (3)<br>**4460·28**<br>3·649362<br>3·627368 | (2·3)<br>**4416·70**<br>3·645008<br>3·627369 | 4239·79<br><br>3·627345 | 235·860<br><br>2·372655 |
| | (3)<br>**5654·61**<br>3·752403<br>3·627463 | (2)<br>**5048·73**<br>3·703182<br>3·627461 | | (3)<br>**4617·54**<br>3·664411<br>3·627427 | (2)<br>**4523·02**<br>3·655429<br>3·627400 | | | 4240·70<br><br>3·627438 | 235·810<br><br>2·372562 |
| | (2)<br>**5656·66**<br>3·752560<br>3·627621 | | (1)<br>**4772·92**<br>3·678784<br>3·627632 | (1)<br>**4619·94**<br>3·664636<br>3·627653 | | (1)<br>**4463·40**<br>3·649637<br>3·627642 | (1)<br>**4419·57**<br>3·645380<br>3·627651 | 4242·68<br><br>3·627640 | 235·700<br><br>2·372300 |
| | (2·3)<br>**5660·80**<br>3·752878<br>3·627930 | (4·5)<br>**5054·22**<br>3·703654<br>3·627933 | (2)<br>**4776·86**<br>3·679097<br>3·627945 | | (2)<br>**4528·07**<br>3·655913<br>3·627884 | (2)<br>**4466·23**<br>3·649941<br>3·627947 | (1)<br>**4422·05**<br>3·645624<br>3·627805 | 4245·45<br><br>3·627924 | 235·540<br><br>2·372076 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (2)<br>**5669·70**<br>3·753560<br>3·628621 | | (1·2)<br>**4783·74**<br>3·679767<br>3·628615 | (4)<br>**4630·68**<br>3·665645<br>3·628661 | | (2)<br>**4473·31**<br>3·650629<br>3·628635 | | 4252·39<br>3·628633 | 235·162<br>2·371367 |
| — | (1)<br>**5675·36**<br>3·753993<br>3·629055 | (3·4)<br>**5067·46**<br>3·704790<br>3·629070 | (1·2)<br>**4788·41**<br>3·680191<br>3·629039 | | | (1)<br>**4477·85**<br>3·651070<br>3·629075 | | 4256·57<br>3·629060 | 234·931<br>2·370940 |
| — | (1·2)<br>**5733·30**<br>3·758405<br>3·633466 | | (2·3)<br>**4837·31**<br>3·684604<br>3·633451 | (2)<br>**4681·66**<br>3·670400<br>3·633416 | | (2)<br>**4523·02**<br>3·655428<br>3·633434 | (1)<br>**4479·24**<br>3·651204<br>3·633476 | 4299·80<br>3·633449 | 232·569<br>2·366551 |
| — | (1)<br>**5737·90**<br>3·758753<br>3·633814 | (1·2)<br>**5122·56**<br>3·709487<br>3·633766 | (1·2)<br>**4841·45**<br>3·684975<br>3·633823 | (1·2)<br>**4685·97**<br>3·670800<br>3·633816 | | | | 4303·33<br>3·633805 | 232·378<br>2·366195 |
| — | (1)<br>**5739·55**<br>3·758878<br>3·633939 | | (1·2)<br>**4842·67**<br>3·685085<br>3·633932 | | | (2)<br>**4528·07**<br>3·655913<br>3·633919 | | 4304·57<br>3·633930 | 232·311<br>2·366070 |
| — | (3)<br>**5778·12**<br>3·761787<br>3·636848 | | (3)<br>**4875·23**<br>3·687995<br>3·636843 | (4)<br>**4718·33**<br>3·673788<br>3·636805 | | | | 4333·43<br>3·636832 | 230·764<br>2·363168 |

[1] Mittel aus 4458·47 (1884) und 4458·15 (1883).

| $H'\lambda_1$ beob. <br> $\log \lambda_1$ <br> $\log h$ | $H'\lambda_2$ beob. <br> $\log \lambda_2$ <br> $\log h$ | $H'\lambda_3$ beob. <br> $\log \lambda_3$ <br> $\log h$ | $H'\lambda_4$ beob. <br> $\log \lambda_4$ <br> $\log h$ | $H'\lambda_5$ beob. <br> $\log \lambda_5$ <br> $\log h$ | $H'\lambda_6$ beob. <br> $\log \lambda_6$ <br> $\log h$ | $H'\lambda_7$ beob. <br> $\log \lambda_7$ <br> $\log h$ | $H'\lambda_8$ beob. <br> $\log \lambda_8$ <br> $\log h$ | $h$ Mittelwerth <br> $\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth <br> $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  | (2) <br> **5700·52** <br> 3·762718 <br> 3·637779 |  | (1·2) <br> **4885·45** <br> 3·688905 <br> 3·637752 |  |  |  |  | 4342·76 <br> 3·637765 | 230·268 <br> 2·362235 |
|  | (2) <br> **5703·33** <br> 3·762928 <br> 3·637990 |  | (1) <br> **4887·68** <br> 3·689103 <br> 3·637950 |  |  |  |  | 4344·80 <br> 3·637970 | 230·160 <br> 2·362030 |
|  | (3) <br> **5814·48** <br> 3·764511 <br> 3·639572 |  | (2) <br> **4905·50** <br> 3·690083 <br> 3·639531 |  |  |  | (1·2) <br> **4542·87** <br> 3·657330 <br> 3·639601 | 4360·82 <br> 3·639508 | 229·315 <br> 2·360432 |
|  | (4) <br> **5835·45** <br> 3·766074 <br> 3·641136 |  | (1) <br> **4928·58** <br> 3·692281 <br> 3·641128 |  |  |  |  | 4376·55 <br> 3·641132 | 228·490 <br> 2·358868 |
|  | (1) <br> **5846·84** <br> 3·766921 <br> 3·641982 |  | (5) <br> **4938·54** <br> 3·693150 <br> 3·642006 |  | (1·2) <br> **4678·80** <br> 3·670088 <br> 3·642059 |  |  | 4385·47 <br> 3·642016 | 228·026 <br> 2·357984 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (1)<br>**5856·67**<br>3·767651<br>3·642712 | | (1)<br>**4941·67**<br>3·693874<br>3·642721 | [1] | (1·2)<br>**4685·47**<br>3·670753<br>3·642724 | | | 4392·57<br><br>3·642719 | 227·657<br><br>2·357281 |
| — | (1)<br>**5859·32**<br>3·767847<br>3·642908 | | (1)<br>**4944·21**<br>3·694097<br>3·642944 | (1·2)<br>**4785·00**<br>3·679882<br>3·642898 | | | [2] | 4394·58<br><br>3·642917 | 227·553<br><br>2·357083 |
| — | (4)<br>**5868·76**<br>3·768546<br>3·643607 | | (1)<br>**4952·03**<br>3·694783<br>3·643631 | (2)<br>**4792·97**<br>3·680605<br>3·643621 | | (4)<br>**4630·68**<br>3·665645<br>3·643650 | | 4401·77<br><br>3·643627 | 227·181<br><br>2·356373 |
| — | (6)<br>**5887·87**<br>3·769958<br>3·645019 | | (2·3)<br>**4968·44**<br>3·696220<br>3·645068 | | (1)<br>**4710·33**<br>3·673051<br>3·645023 | | | 4416·08<br><br>3·645037 | 226·445<br><br>2·354963 |
| — | (1·2)<br>**5893·36**<br>3·770363<br>3·645424 | | (4)<br>**4972·51**<br>3·696576<br>3·645423 | (2)<br>**4812·93**<br>3·682409<br>3·645426 | | | | 4420·02<br><br>3·645424 | 226·243<br><br>2·354576 |

[1] Hasselberg 1883: 4783·74, falls um etwa 0·7 zu gross.

[2] Hasselberg 1883: 4577·12, falls um etwa 0·6 zu klein.

| $W\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$ | $W\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$ | $W\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$ | $W\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$ | $W\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$ | $W\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$ | $W\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$ | $W\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$ | $h$ Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) **5897·50** 3·770668 3·645729 | (3) **5265·78** 3·721463 3·645712 | (4) **4975·60** 3·696845 3·645693 | | (4) **4718·33** 3·673788 3·645700 | (2·3) **4652·26** 3·667664 3·645670 | | 4423·02 3·645718 | 226·090 2·354281 |
| | (1·2) **5899·87** 3·770842 3·645914 | | (4) **4978·16** 3·697068 3·645916 | | (4) **4720·43** 3·673982 3·645953 | | | 4425·11 3·645927 | 225·982 2·354073 |
| | (1) **5904·66** 3·771195 3·646250 | (3) **5272·00** 3·721975 3·646255 | (1) **4982·51** 3·697451 3·646298 | (2) **4822·20** 3·683245 3·646262 | | | | 4428·61 3·646268 | 225·805 2·353732 |
| | (1) **5935·36** 3·773447 3·648508 | | (3) **5007·54** 3·699624 3·648472 | | | (3) **4683·00** 3·670524 3·648530 | | 4451·47 3·648503 | 224·645 2·351497 |
| | (1) **5942·86** 3·773995 3·649057 | | (4) **5014·13** 3·700196 3·649043 | | | | | 4457·07 3·649050 | 224·362 2·350950 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (4)<br>**5949·15**<br>3·774455<br>3·649516 | | (1)<br>**5019·80**<br>3·700686<br>3·649534 | | | | | 4461·95<br><br>3·649525 | 224·117<br><br>2·350475 |
| — | (5)<br>**5974·87**<br>3·776328<br>3·651390 | | (3)<br>**5040·91**<br>3·702509<br>3·651357 | | (2)<br>**4779·77**<br>3·679407<br>3·651378 | | | 4481·00<br><br>3·651375 | 223·164<br><br>2·348625 |
| — | (4)<br>**5982·17**<br>3·776859<br>3·651920 | | (2)<br>**5047·11**<br>3·703043<br>3·651890 | (1·2)<br>**4885·45**<br>3·688905<br>3·651921 | | | | 4486·53<br><br>3·651910 | 222·889<br><br>2·348090 |
| — | (3)<br>**5989·91**<br>3·777420<br>3·652481 | | (4·5)<br>**5054·22**<br>3·703654<br>3·652502 | | | | (2)<br>**4679·60**<br>3·670209<br>3·652480 | 4492·50<br><br>3·652488 | 222·593<br><br>2·347512 |
| — | (1)<br>**6006·40**<br>3·778614<br>3·653675 | | (3·4)<br>**5067·46**<br>3·704790<br>3·653638 | (2)<br>**4905·50**<br>3·690683<br>3·653700 | | | | 4504·75<br><br>3·653671 | 221·988<br><br>2·346329 |
| — | (1)<br>**6011·02** ‖<br>3·778948<br>3·654009 | | (1·2)<br>**5071·82**<br>3·705164<br>3·654011 | | | (1·2)<br>**4742·53**<br>3·676010<br>3·654016 | | 4508·29<br><br>3·654012 | 221·813<br><br>2·345988 |

‖ doppelt.

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (4)<br>**6020·43**<br>3·779628<br>3·654689 | | (3)<br>**5079·83**<br>3·705849<br>3·654697 | | | | | 4515·36<br>3·654693 | 221·466<br>2·345307 |
| — | (2·3)<br>**6047·24**<br>3·781557<br>3·656618 | | (2·3)<br>**5102·78**<br>3·707807<br>3·656654 | (2)<br>**4938·82**<br>3·693623<br>3·656640 | | | | 4535·63<br>3·656637 | 220·477<br>2·343363 |
| — | (4)<br>**6052·06** n.<br>3·781903<br>3·656964 | | (1·2)<br>5106·46<br>3·708120<br>3·656967 | | (1·2)<br>**4841·45**<br>3·684976<br>3·656947 | | | 4538·99<br>3·656959 | 220·313<br>2·343041 |
| — | (5)<br>**6069·56**<br>3·783157<br>3·658218 | (4)<br>**5419·03**<br>3·733922<br>3·658201 | (1)<br>**5120·61**<br>3·709322<br>3·658169 | (3)<br>**4956·02**<br>3·695133<br>3·658149 | (2)<br>**4855·77**<br>3·686258<br>3·658229 | (1·2)<br>**4788·41**<br>3·680191<br>3·658197 | (1·2)<br>**4741·86**<br>3·675949<br>3·658220 | 4551·95<br>3·658198 | 219·686<br>2·341802 |
| — | (1)<br>**6083·85**n.<br>3·784179<br>3·659240 | | (1)<br>**5133·66**<br>3·710427<br>3·659275 | (2·3)<br>**4968·44**<br>3·696220<br>3·659236 | | | | 4563·00<br>3·659250 | 219·154<br>2·340750 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (4)<br>**6095·20**<br>3·784988<br>3·660049 | | (2·3)<br>**5142·84**<br>3·711203<br>3·660050 | (1)<br>**4978·16**<br>3·697069<br>3·660085 | | | (2·3)<br>**4762·53**<br>3·677838<br>3·660109 | 4571·65<br><br>3·660073 | 218·739<br><br>2·339927 |
| — | (6)<br>**6120·98**<br>3·786821<br>3·661882 | [1] | (1)<br>**5164·59**<br>3·713036<br>3·661883 | | | | (1)<br>**4781·68**<br>3·679581<br>3·661852 | 4590·63<br><br>3·661872 | 217·835<br><br>2·338128 |
| — | (1)<br>**6138·80**<br>3·788084<br>3·663145 | | (2)<br>**5180·14**<br>3·714341<br>3·663189 | (4)<br>**5014·13**<br>3·700196<br>3·663212 | | | (2)<br>**4796·08**<br>3·680886<br>3·663158 | 4604·43<br><br>3·663176 | 217·182<br><br>2·336824 |
| — | (1·2)<br>**6150·74**<br>3·788927<br>3·663988 | | (1)<br>**5190·09**<br>3·715175<br>3·664022 | | | | | 4613·23<br><br>3·664005 | 216·768<br><br>2·335995 |
| — | (1·2)<br>**6158·68**<br>3·789488<br>3·664549 | (4)<br>**5498·45**<br>3·740240<br>3·664520 | (3·4)<br>**5195·90**<br>3·715661<br>3·664508 | (3)<br>**5029·60**<br>3·701533<br>3·664550 | | | | 4618·82<br><br>3·664532 | 216·505<br><br>2·335468 |

n. = neblig.

‖ doppelt.

[1] Hasselberg 1883: 5464·30, falls dieses um etwa 0·7 zu klein ist.

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log\lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log\lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log\lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log\lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log\lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log\lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log\lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log\lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (3·4)<br>**6161·22**<br>3·789667<br>3·664728 | | (2)<br>**5198·93**<br>3·715914<br>3·664762 | | | | | 4621·09<br>3·664745 | 216·399<br>2·335255 |
| — | (1)<br>**6167·07**<br>3·790079<br>3·665140 | (1)<br>**5506·78**<br>3·740898<br>3·665177 | | | (5)<br>**4933·54**<br>3·693159<br>3·665130 | | | 4625·40<br>3·665149 | 216·198<br>2·334851 |
| — | (2·3)<br>**6169·46**<br>3·790247<br>3·665308 | | | (3)<br>**5038·94**<br>3·702339<br>3·665356 | (1)<br>**4935·80**<br>3·693358<br>3·665329 | | | 4627·33<br>3·665331 | 216·107<br>2·334669 |
| — | (3·4)<br>**6173·57**<br>3·790536<br>3·665598 | | | | (2)<br>**4938·82**<br>3·693623<br>3·665595 | | | 4630·16<br>3·665596 | 215·975<br>2·334404 |
| — | (2)<br>**6175·57**<br>3·790677<br>3·665738 | (1)<br>**5514·32**<br>3·741492<br>3·665771 | | | | (3)<br>**4872·40**<br>3·687743<br>3·665759 | | 4631·87<br>3·665756 | 215·896<br>2·334244 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (4) **6182·19** 3·791142 3·666204 | | | (2) **5048·73** 3·703182 3·666199 | | (1) **4877·16** 3·688167 3·666173 | | 4636·51 3·666192 | 215·679 2·333808 |
| — | (3) **6196·14** 3·792121 3·667182 | (1) **5532·84** 3·742948 3·667227 | (2) **5228·05** 3·718340 3·667187 | | | | | 4647·28 3·667199 | 215·180 2·332801 |
| — | (4) **6198·67** 3·792298 3·667360 | | (1) **5230·30** 3·718527 3·667374 | | | (2) **4890·46** 3·689350 3·667355 | (1·2) **4842·67** 3·685085 3·667356 | 4649·02 3·667361 | 215·099 2·332639 |
| — | (1·2) **6200·76** 3·792445 3·667506 | (4) **5536·40** 3·743228 3·667507 | | (3·4) **5063·32** 3·704435 3·667452 | (1) **4960·42** 3·695518 3·667490 | | | 4650·38 3·667489 | 215·036 2·332511 |
| — | (4) **6223·96** 3·794067 3·669128 | | | | (3) **4979·62** 3·697196 3·669168 | | | 4668·18 3·669148 | 214·216 2·330852 |
| — | (1) **6269·63** 3·797242 3·672303 | (3) **5598·55** 3·748076 3·672355 | (3) **5290·78** 3·723520 3·672367 | (1) **5120·61** 3·709322 3·672338 | (3) **5015·87** 3·700346 3·672318 | | | 4702·58 3·672336 | 212·649 2·327664 |

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (3)<br>**6283·39**<br>3·798194<br>3·673255 | (4)<br>**5610·80**<br>3·749025<br>3·673304 | | (1)<br>**5131·54**<br>3·710248<br>3·673264 | | | | 4712·75<br>3·673274 | 212·190<br>2·326726 |
| | (3·4)<br>**6296·90**<br>3·799127<br>3·674188 | (1)<br>**5622·89**<br>3·749960<br>3·674239 | (1)<br>**5313·18**<br>3·725355<br>3·674202 | (2·3)<br>**5142·84**<br>3·711203<br>3·674219 | | (2·3)<br>**4968·44**<br>3·696220<br>3·674226 | | 4722·96<br>3·674215 | 211·731<br>2·325785 |
| — | (1·2)<br>**6300·75**<br>3·799392<br>3·674454 | (2·3)<br>**5625·80**<br>3·750184<br>3·674464 | | | (3)<br>**5040·91**<br>3·702509<br>3·674480 | | | 4725·69<br>3·674466 | 211·609<br>2·325534 |
| — | (4)<br>**6323·87**<br>3·800983<br>3·676044 | (1)<br>**5646·41**<br>3·751772<br>3·676052 | (2·3)<br>**5335·87**<br>3·727205<br>3·676053 | (1)<br>**5164·59**<br>3·713036<br>3·676052 | | (1·2)<br>**4989·53**<br>3·698060<br>3·676065 | | 4743·00<br>3·676053 | 210·837<br>2·323947 |
| — | (1·2)<br>**6337·60**<br>3·801925<br>3·676986 | (2)<br>**5658·57**<br>3·752707<br>3·676986 | | | (1·2)<br>**5069·53**<br>3·704968<br>3·676939 | | | 4753·03<br>3·676970 | 210·392<br>2·323030 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | (1·2)<br>**6394·32**<br>3·805794<br>3·680856 | | | (2)<br>**5221·66**<br>3·717809<br>3·680825 | | | (2)<br>**4995·80**<br>3·698605<br>3·680876 | 4795·70<br>3·680852 | 208·520<br>2·319148 |
| — | (1·2)<br>**6422·67**<br>3·807716<br>3·682777 | (4)<br>**5734·77**<br>3·758516<br>3·682795 | (4)<br>**5419·03**<br>3·733922<br>3·682769 | | | (3·4)<br>**5067·46**<br>3·704790<br>3·682796 | | 4817·08<br>3·682784 | 207·594<br>2·317216 |
| — | — | (1)<br>**5739·55**<br>3·758878<br>3·683157 | | | (2·3)<br>**5142·84**<br>3·711203<br>3·683174 | (1·2)<br>**5071·82**<br>3·705164<br>3·683170 | | 4821·33<br>3·683167 | 207·412<br>2·316833 |
| — | — | (3·4)<br>**5756·42**<br>3·760153<br>3·684432 | | (3)<br>**5265·78**<br>3·721463<br>3·684479 | | | | 4835·66<br>3·684455 | 206·797<br>2·315545 |
| — | — | (1)<br>**5772·02**<br>3·761328<br>3·685597 | (1)<br>**5453·96**<br>3·736712<br>3·685559 | | | | | 4848·17<br>3·685578 | 206·263<br>2·314422 |
| — | — | (4)<br>**5773·85**<br>3·761466<br>3·685745 | (1)<br>**5456·18**<br>3·736889<br>3·685736 | | | | | 4849·98<br>3·685741 | 206·186<br>2·314259 |

| $H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$ | $H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$ | $H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$ | $H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$ | $H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$ | $H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$ | $H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$ | $H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$ | $h$ Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (4) **5784·49** 3·762265 3·686544 | | (3) **5290·78** 3·723520 3·686536 | | | (2) **5061·22** 3·704255 3·686526 | 4858·87 3·686536 | 205·809 2·313464 |
| — | — | (1) **5797·80** 3·763263 3·687543 | | (4) **5302·64** 3·724492 3·687509 | | (1·2) **5122·56** 3·709487 3·687493 | | 4869·84 3·687515 | 205·346 2·312485 |
| — | — | (1) **5803·10** 3·763660 3·687939 | | (2) **5308·38** 3·724962 3·687978 | | | | 4874·82 3·687959 | 205·136 2·312041 |
| — | — | (1) **5816·10** 3·764632 3·688911 | | (1) **5319·60** 3·725879 3·688895 | | | | 4885·43 3·688903 | 204·690 2·311097 |
| — | — | (3) **5818·82** 3·764835 3·689114 | (4) **5498·45** 3·740240 3·689088 | | (2) **5213·67** 3·717144 3·689115 | | | 4887·71 3·689106 | 204·595 2·310894 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (2·3)<br>**5882·34**<br>3·765843<br>3·690122 | | | (2)<br>**5225·43**<br>3·718122<br>3·690093 | (2)<br>**5153·86**<br>3·712133<br>3·690138 | | 4899·12<br>3·690118 | 204·118<br>2·309882 |
| — | — | (4)<br>**5835·45**<br>3·766074<br>3·690354 | (1)<br>**5514·32**<br>3·741492<br>3·690339 | | (2)<br>**5228·05**<br>3·718340<br>3·690311 | (1)<br>**5156·25**<br>3·712334<br>3·690340 | | 4901·58<br>3·690336 | 204·016<br>2·309664 |
| — | — | (2)<br>**5850·96**<br>3·767227<br>3·691506 | (1)<br>**5529·04**<br>3·742650<br>3·691497 | | | | | 4914·75<br>3·691502 | 203·469<br>2·308498 |
| — | — | (4)<br>**5871·38**<br>3·768740<br>3·693019 | | | (2)<br>**5260·94**<br>3·721063<br>3·693035 | | | 4932·04<br>3·693027 | 202·756<br>2·306973 |
| — | — | (6)<br>**5883·52**<br>3·769637<br>3·693917 | | | (3)<br>**5272·00**<br>3·721975<br>3·693947 | (2)<br>**5198·93**<br>3·715914<br>3·693920 | | 4942·28<br>3·693928 | 202·336<br>2·306072 |
| — | — | (6)<br>**5887·87**<br>3·769958<br>3·694238 | (1)<br>**5563·51**<br>3·745349<br>3·694196 | | | | | 4945·57<br>3·694217 | 202·201<br>2·305783 |

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (1·2)<br>**5893·36**<br>3·770363<br>3·694642 | | (1)<br>**5390·51**<br>3·731630<br>3·694646 | | | (1)<br>**5156·25**<br>3·712334<br>3·694605 | 4950·30<br>3·694631 | 202·008<br>2·305369 |
| — | — | (1)<br>**5895·41**<br>3·770514<br>3·694793 | (1·2)<br>**5571·25**<br>3·745953<br>3·694800 | (1)<br>**5391·67**<br>3·731723<br>3·694740 | | | | 4951·97<br>3·694778 | 201·940<br>2·305222 |
| — | — | (1)<br>**5897·50**<br>3·770668<br>3·694947 | (1·2)<br>**5573·11**<br>3·746098<br>3·694945 | (1)<br>**5394·15**<br>3·731923<br>3·694939 | | | | 4953·86<br>3·694944 | 201·863<br>2·305056 |
| — | — | (1)<br>**5904·66**<br>3·771195<br>3·695474 | | (2)<br>**5400·48**<br>3·732432<br>3·695449 | (3)<br>**5290·78**<br>3·723520<br>3·695491 | | | 4959·88<br>3·695471 | 201·618<br>2·304529 |
| — | — | (2·3)<br>**5909·02**<br>3·771516<br>3·695795 | | (1)<br>**5404·50**<br>3·732756<br>3·695772 | | | (1)<br>**5170·88**<br>3·713564<br>3·695836 | 4963·64<br>3·695801 | 201·465<br>2·304199 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (1)<br>**5911·32**<br>3·771685<br>3·695964 | | (1)<br>**5406·26**<br>3·732897<br>3·695913 | | | | 4965·22<br>3·695939 | 201·401<br>2·304061 |
| — | — | (4)<br>**5915·60**<br>3·771999<br>3·696278 | (1·2)<br>**5590·25**<br>3·747431<br>3·696279 | | | | | 4969·11<br>3·696278 | 201·243<br>2·303722 |
| — | — | (4)<br>**5924·17**<br>3·772628<br>3·696907 | (3)<br>**5598·55**<br>3·748076<br>3·696923 | (4)<br>**5419·03**<br>3·733922<br>3·696938 | (2)<br>**5308·38**<br>3·724962<br>3·696933 | | | 4976·61<br>3·696934 | 200·940<br>2·303066 |
| — | — | (5)<br>**5930·77**<br>3·773111<br>3·697390 | | (3·4)<br>**5425·00**<br>3·734400<br>3·697416 | | | (1)<br>**5190·09**<br>3·715175<br>3·697446 | 4982·16<br>3·697417 | 200·716<br>2·302583 |
| — | — | (5)<br>**5937·91**<br>3·773634<br>3·697913 | (4)<br>**5610·80**<br>3·749025<br>3·697872 | | | | (3·4)<br>**5195·90**<br>3·715661<br>3·697932 | 4987·76<br>3·697906 | 200·491<br>2·302094 |
| — | — | (1)<br>**5941·15**<br>3·773871<br>3·698150 | | (3·4)<br>**5433·83**<br>3·735106<br>3·698122 | | | | 4990·41<br>3·698136 | 200·384<br>2·301864 |

| $H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$ | $H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$ | $H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$ | $H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$ | $H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$ | $H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$ | $H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$ | $H'\lambda_8$ beob $\log \lambda_8$ $\log h$ | $h$ Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (3·4) **5946·80** 3·774283 3·698563 | (1·2) **5619·05** 3·749663 3·698510 | (1) **5438·98** 3·735518 3·698534 | | | | 4995·00 3·698536 | 200·200 2·301464 |
| — | — | (4) **5949·15** 3·774455 3·698734 | (1) **5621·24** 3·749832 3·698680 | | | (2) **5256·23** 3·720674 3·698680 | | 4996·87 3·698698 | 200·125 2·301302 |
| • — | — | (1) **5955·47** 3·774916 3·699195 | | | (2·3) **5335·87** 3·727205 3·699177 | | | 5002·49 3·699186 | 199·901 2·300814 |
| — | — | (3·4) **5959·00** 3·775173 3·699453 | (1) **5630·97** 3·750583 3·699431 | | | (3) **5265·78** 3·721463 3·699468 | (2) **5213·67** 3·717144 3·699415 | 5005·43 3·699442 | 199·783 2·300558 |
| — | — | (3) **5962·62** 3·775437 3·699716 | | (1) **5453·96** 3·736712 3·699728 | (1) **5343·17** 3·727799 3·699770 | | | 5008·85 3·699738 | 199·646 2·300262 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | | (5)<br>**5974·87**<br>3·776328<br>3·700608 | (1)<br>**5646·41**<br>3·751772<br>3·700620 | (1)<br>**5464·30**<br>3·737535<br>3·700551 | | | (2)<br>**5228·05**<br>3·718340<br>3·700611 | 5018·77<br>3·700597 | 199·252<br>2·299403 |
| — | — | (3)<br>**5988·42**<br>3·777312<br>3·701592 | (2)<br>**5658·57**<br>3·752707<br>3·701554 | | (2·3)<br>**5365·00**<br>3·729570<br>3·701541 | (3)<br>**5290·78**<br>3·723520<br>3·701525 | | 5029·83<br>3·701553 | 198·814<br>2·298447 |
| — | — | (3)<br>**5989·91**<br>3·777420<br>3·701700 | (2·3)<br>**5660·80**<br>3·752878<br>3·701725 | | | | | 5031·67<br>3·701712 | 198·741<br>2·298288 |
| — | — | (3)<br>**5991·95**<br>3·777568<br>3·701848 | (1)<br>**5662·46**<br>3·753005<br>3·701853 | (4)<br>**5480·04**<br>3·738784<br>3·701800 | | | | 5033·08<br>3·701834 | 198·686<br>2·298166 |
| — | — | (3·4)<br>**6002·25**<br>3·778314<br>3·702593 | (2)<br>**5671·88**<br>3·753727<br>3·702575 | | | | | 5041·78<br>3·702584 | 198·343<br>2·297416 |
| — | — | (1)<br>**6004·24**<br>3·778458<br>3·702737 | (1)<br>**5673·62**<br>3·753860<br>3·702708 | | | | | 5043·39<br>3·702723 | 198·279<br>2·297277 |

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (1)<br>**6006·40**<br>3·778614<br>3·702894 | (1)<br>**5675·36**<br>3·753993<br>3·702841 | (1)<br>**5493·07**<br>3·739815<br>3·702831 | | | | 5044·93<br>3·702855 | 198·219<br>2·297145 |
| — | — | (1)<br>**6011·02**<br>3·778948<br>3·703227 | | (4)<br>**5498·45**<br>3·740240<br>3·703257 | (2)<br>**5386·05**<br>3·731270<br>3·703242 | | | 5049·42<br>3·703242 | 198·042<br>2·296758 |
| — | — | (6)<br>**6017·46**<br>3·779413<br>3·703692 | | (4)<br>**5504·50**<br>3·740718<br>3·703734 | (1)<br>**5391·67**<br>3·731723<br>3·703695 | (2)<br>**5317·28**<br>3·725690<br>3·703695 | (3)<br>**5265·78**<br>3·721463<br>3·703734 | 5054·87<br>3·703710 | 197·829<br>2·296290 |
| — | — | (4)<br>**6020·43**<br>3·779628<br>3·703907 | | (1)<br>**5506·78**<br>3·740898<br>3·703914 | (1)<br>**5394·15**<br>3·731923<br>3·703894 | (1)<br>**5319·60**<br>3·725879<br>3·703885 | | 5057·08<br>3·703900 | 197·742<br>2·296100 |
| — | — | (4)<br>**6027·21**<br>3·780116<br>3·704396 | (1·2)<br>**5696·09**<br>3·755577<br>3·704424 | | (2)<br>**5400·48**<br>3·732432<br>3·704404 | | | 5063·00<br>3·704408 | 197·511<br>2·295592 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (1·2)<br>**6040·23**<br>3·781054<br>3·705333 | (1)<br>**5708·14**<br>3·756495<br>3·705342 | | | | | 5073·85<br>3·705337 | 197·089<br>2·294663 |
| — | — | (1·2)<br>**6044·44**<br>3·781356<br>3·705635 | (2)<br>**5711·88**<br>3·756775<br>3·705623 | (1)<br>**5529·04**<br>3·742650<br>3·705666 | | | | 5077·40<br>3·705641 | 196·951<br>2·294359 |
| — | — | (2·3)<br>**6047·24**<br>3·781557<br>3·705837 | (1·2)<br>**5714·17**<br>3·756953<br>3·705801 | | | (1)<br>**5343·17**<br>3·727799<br>3·705805 | (3)<br>**5290·78**<br>3·723520<br>3·705791 | 5079·35<br>3·705808 | 196·875<br>2·294192 |
| — | — | (3)<br>**6062·88**<br>3·782679<br>3·706958 | (4)<br>**5729·85**<br>3·758143<br>3·706991 | | | | | 5093·01<br>3·706975 | 196·347<br>2·293025 |
| — | — | (3)<br>**6066·82** ‖<br>3·782961<br>3·707240 | (1·2)<br>**5733·30**<br>3·758405<br>3·707252 | | | | (2)<br>**5308·38**<br>3·724962<br>3·707233 | 5096·15<br>3·707242 | 196·227<br>2·292758 |
| — | — | (5)<br>**6069·56**<br>3·783157<br>3·707436 | | (2·3)<br>**5551·45**<br>3·744406<br>3·707423 | (1)<br>**5438·98**<br>3·735518<br>3·707489 | | | 5098·58<br>3·707449 | 196·133<br>2·292551 |

‖ doppelt.

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (3)<br>**6073·82**<br>3·783462<br>3·707741 | (1)<br>**5739·55**<br>3·758878<br>3·707725 | | | | | 5101·92<br>3·707733 | 196·005<br>2·292267 |
| — | — | (1)<br>**6078·41**<br>3·783790<br>3·708069 | | | (1)<br>**5445·85**<br>3·736066<br>3·708037 | | | 5105·67<br>3·708053 | 195·860<br>2·291947 |
| — | — | (5)<br>**6080·00**<br>3·783904<br>3·708183 | | (1)<br>**5560·85**<br>3·745141<br>3·708158 | | (2)<br>**5372·59**<br>3·730184<br>3·708199 | (1)<br>**5319·60**<br>3·725879<br>3·708150 | 5107·08<br>3·708173 | 195·807<br>2·291827 |
| — | — | (1)<br>**6083·85** ‖ n.<br>3·784179<br>3·708458 | | | (1·2)<br>**5451·45**<br>3·736512<br>3·708483 | | | 5110·58<br>3·708471 | 195·672<br>2·291529 |
| — | — | (3·4)<br>**6090·00**<br>3·784617<br>3·708897 | | | (1)<br>**5456·18**<br>3·736889<br>3·708860 | | | 5115·38<br>3·708878 | 195·489<br>2·291122 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (1)<br>**6098·00**<br>3·784831<br>3·709111 | | (1·2)<br>**5573·11**<br>3·746098<br>3·709114 | **5459·90** Hg?<br>3·737185<br>3·709156 | | (1)<br>**5331·04**<br>3·726812<br>3·709083 | 5118·18<br><br>3·709116 | 195·382<br><br>2·290884 |
| | — | (4)<br>**6095·20**<br>3·784988<br>3·709267 | (3·4)<br>**5759·35**<br>3·760373<br>3·709221 | | | (2)<br>**5380·05**<br>3·731270<br>3·709276 | | 5119·82<br><br>3·709255 | 195·319<br><br>2·290745 |
| | — | (2)<br>**6097·66**<br>3·785163<br>3·709443 | (1)<br>**5761·94**<br>3·760569<br>3·709416 | | | (4)<br>**5387·53**<br>3·731390<br>3·709395 | (2·3)<br>**5335·87**<br>3·727205<br>3·709476 | 5121·92<br><br>3·709433 | 195·239<br><br>2·290567 |
| — | — | (1)<br>**6107·53**<br>3·785866<br>3·710145 | (1)<br>**5772·02**<br>3·761328<br>3·710175 | | | (1)<br>**5397·59**<br>3·732200<br>3·710206 | | 5130·68<br><br>3·710175 | 194·906<br><br>2·289825 |
| | — | (1)<br>**6112·04**<br>3·786186<br>3·710465 | | (1·2)<br>**5590·25**<br>3·747431<br>3·710448 | | (2)<br>**5400·48**<br>3·732432<br>3·710438 | | 5133·93<br><br>3·710450 | 194·782<br><br>2·289550 |

‖ doppelt.
n. = neblig.

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  | — | (6)<br>**6120·98**<br>3·786821<br>3·711100 | (4)<br>**5784·49**<br>3·762265<br>3·711112 | (3)<br>**5598·55**<br>3·748076<br>3·711092 |  | (1)<br>**5408·18**<br>3·733051<br>3·711057 | (1)<br>**5355·78**<br>3·728823<br>3·711094 | 5141·51<br>3·711091 | 194·495<br>2·288909 |
| — | — | (6)<br>**6134·45**<br>3·787776<br>3·712055 | (1)<br>**5797·80**<br>3·763263<br>3·712111 | (4)<br>**5610·80**<br>3·749025<br>3·712041 |  |  |  | 5153·10<br>3·712069 | 194·058<br>2·287931 |
| — | — | (1)<br>**6138·80**<br>3·788084<br>3·712363 |  | (1)<br>**5615·33**<br>3·749375<br>3·712392 |  | (3·4)<br>**5425·00**<br>3·734400<br>3·712405 |  | 5156·88<br>3·712387 | 193·916<br>2·287613 |
| — | — | (1)<br>**6140·68**<br>3·788217<br>3·712496 | (1)<br>**5803·10**<br>3·763660<br>3·712508 |  |  |  |  | 5158·24<br>3·712502 | 193·864<br>2·287498 |
| — | — | (1·2)<br>**6143·33**<br>3·788404<br>3·712683 |  | (1·2)<br>**5619·05**<br>3·749663<br>3·712679 | (4)<br>**5504·50**<br>3·740718<br>3·712689 | (1)<br>**5427·84**<br>3·734627<br>3·712633 |  | 5160·25<br>3·712671 | 193·789<br>2·287329 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (1·2)<br>**6145·70**<br>3·788571<br>3·712851 | | (1)<br>**5621·24**<br>3·749832<br>3·712849 | (1)<br>**5506·78**<br>3·740898<br>3·712869 | (1)<br>**5429·96**<br>3·734797<br>3·712802 | | 5162·29<br>3·712843 | 193·712<br>2·287157 |
| — | — | (1·2)<br>**6150·74**<br>3·788927<br>3·713207 | (6)<br>**5812·00**<br>3·764326<br>3·713173 | (2·3)<br>**5625·80**<br>3·750184<br>3·713191 | | | | 5166·42<br>3·713190 | 193·557<br>2·286810 |
| — | — | (1·2)<br>**6152·65**<br>3·789062<br>3·713342 | (3)<br>**5814·48**<br>3·764511<br>3·713358 | | | | | 5168·33<br>3·713350 | 193·486<br>2·286650 |
| — | — | (2)<br>**6154·94**<br>3·789224<br>3·713503 | (1)<br>**5816·10**<br>3·764632<br>3·713479 | (2·3)<br>**5629·30**<br>3·750454<br>3·713471 | (1)<br>**5514·32**<br>3·741492<br>3·713463 | (1)<br>**5438·98**<br>3·735517<br>3·713523 | (2)<br>**5386·05**<br>3·731270<br>3·713542 | 5170·08<br>3·713497 | 193·421<br>2·286503 |
| — | — | (1·2)<br>**6158·68**<br>3·789488<br>3·713767 | | (3)<br>**5633·43**<br>3·750773<br>3·713789 | | | | 5173·42<br>3·713778 | 193·295<br>2·286222 |
| — | — | (3·4)<br>**6161·22**<br>3·789667<br>3·713946 | (3·4)<br>**5822·00**<br>3·765072<br>3·713920 | | (1)<br>**5520·52**<br>3·741980<br>3·713951 | | (1)<br>**5391·67**<br>3·731723<br>3·713995 | 5175·51<br>3·713953 | 193·218<br>2·286047 |

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (2)<br>**6163·95**<br>3·789859<br>3·714139 | | | (1)<br>**5523·04**<br>3·742178<br>3·714149 | | | 5177·78<br>3·714144 | 193·133<br>2·285856 |
| — | — | (1)<br>**6167·07**<br>3·790079<br>3·714358 | | (3)<br>**5641·54**<br>3·751398<br>3·714414 | (1·2)<br>**5525·98**<br>3·742409<br>3·714380 | | | 5180·65<br>3·714384 | 193·026<br>2·285616 |
| — | — | (3·4)<br>**6173·57**<br>3·790536<br>3·714816 | | (1)<br>**5646·41**<br>3·751772<br>3·714789 | | | | 5185·64<br>3·714802 | 192·840<br>2·285198 |
| — | — | (2)<br>**6175·57**<br>3·790677<br>3·714956 | (4)<br>**5835·45**<br>3·766074<br>3·714922 | | (1)<br>**5532·84**<br>3·742948<br>3·714919 | (1)<br>**5456·18**<br>3·736889<br>3·714894 | | 5187·08<br>3·714923 | 192·787<br>2·285077 |
| — | — | (3)<br>**6196·14**<br>3·792121<br>3·716400 | | | (2·3)<br>**5551·45**<br>3·744406<br>3·716378 | | | 5204·62<br>3·716389 | 192·137<br>2·283611 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (4)<br>**6198·67**<br>3·792299<br>3·716578 | | (2)<br>**5669·70**<br>3·753560<br>3·716576 | (1·2)<br>**5554·04**<br>3·744609<br>3·716580 | | | 5206·89<br><br>3·716578 | 192·053<br><br>2·283422 |
| — | — | (1·2)<br>**6200·76**<br>3·792445<br>3·716724 | (1)<br>**5859·32**<br>3·767847<br>3·716695 | (2)<br>**5671·88**<br>3·753727<br>3·716743 | | | (3·4)<br>**5425·00**<br>3·734400<br>3·716671 | 5208·45<br><br>3·716708 | 191·996<br><br>2·283292 |
| — | — | (4)<br>**6223·96**<br>3·794067<br>3·718346 | | (1·2)<br>**5692·97**<br>3·755339<br>3·718355 | | | (1)<br>**5445·85**<br>3·736066<br>3·718337 | 5228·13<br><br>3·718346 | 191·273<br><br>2·281654 |
| — | — | (1)<br>**6269·63**<br>3·797242<br>3·721521 | (4)<br>**5924·17**<br>3·772627<br>3·721475 | (4)<br>**5734·77**<br>3·758516<br>3·721532 | | | | 5266·35<br><br>3·721510 | 189·885<br><br>2·278490 |
| — | — | (1)<br>**6273·00**<br>3·797475<br>3·721755 | (1)<br>**5927·48**<br>3·772870<br>3·721718 | (1)<br>**5737·90**<br>3·758753<br>3·721769 | (1)<br>**5621·24**<br>3·749832<br>3·721803 | | | 5269·40<br><br>3·721761 | 189·775<br><br>2·278239 |
| — | — | (3)<br>**6283·39**<br>3·798194<br>3·722473 | (5)<br>**5937·91**<br>3·773634<br>3·722481 | | (2·3)<br>**5629·30**<br>3·750454<br>3·722426 | | | 5277·88<br><br>3·722460 | 189·470<br><br>2·277540 |

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_4$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | — | (3·4)<br>**6296·90**<br>3·799127<br>3·723406 | | (3·4)<br>**5759·35**<br>3·760374<br>3·723390 | (3)<br>**5641·54**<br>3·751398<br>3·723369 | (1)<br>**5563·51**<br>3·745349<br>3·723355 | | 5289·08<br>3·723380 | 189·069<br>2·276620 |
| | — | (1·2)<br>**6300·75**<br>3·799392<br>3·723672 | | | (1)<br>**5645·17**<br>3·751677<br>3·723648 | | | 5292·49<br>3·723660 | 188·947<br>2·276340 |
| — | — | (4)<br>**6323·87**<br>3·800983<br>3·725262 | | (4)<br>**5784·49**<br>3·762265<br>3·725282 | (2)<br>**5666·37**<br>3·753305<br>3·725276 | | (1)<br>**5532·84**<br>3·742948<br>3·725219 | 5312·02<br>3·725260 | 188·252<br>2·274740 |
| — | — | (1·2)<br>**6337·60**<br>3·801925<br>3·726204 | (3)<br>**5988·42**<br>3·777312<br>3·726160 | | | | | 5323·31<br>3·726182 | 187·853<br>2·273818 |
| — | — | (1·2)<br>**6394·32**<br>3·805794<br>3·730074 | (1·2)<br>**6042·30**<br>3·781202<br>3·730050 | (2)<br>**5848·61**<br>3·767053<br>3·730069 | (4)<br>**5729·85**<br>3·758143<br>3·730115 | | (3·4)<br>**5595·65**<br>3·747851<br>3·730122 | 5371·38<br>3·730086 | 186·172<br>2·269914 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | (1·2)<br>**6422·67**<br>3·807716<br>3·731995 | (5)<br>**6069·56**<br>3·783157<br>3·732005 | [1] | | (1)<br>**5675·80**<br>3·753993<br>3·731999 | [2] | 5395·10<br><br>3·732000 | 185·353<br><br>2·268000 |
| — | — | — | (3)<br>**6073·82**<br>3·783462<br>3·732309 | | (3·4)<br>**5759·85**<br>3·760374<br>3·732345 | | | 5399·17<br><br>3·732327 | 185·214<br><br>2·267673 |
| — | — | — | (1)<br>**6078·41**<br>3·783790<br>3·732638 | (6)<br>**5883·52**<br>3·769637<br>3·732654 | | [3] | | 5403·13<br><br>3·732646 | 185·078<br><br>2·267354 |
| — | — | — | (3·4)<br>**6090·00**<br>3·784617<br>3·733465 | | (4)<br>**5773·85**<br>3·761466<br>3·733437 | | | 5413·16<br><br>3·733451 | 184·735<br><br>2·266549 |
| — | — | — | (1)<br>**6093·00**<br>3·784831<br>3·733679 | (1)<br>**5897·50**<br>3·770668<br>3·733684 | | | (3)<br>**5641·54**<br>3·751398<br>3·733669 | 5415·98<br><br>3·733677 | 184·639<br><br>2·266323 |

[1] Hasselberg, 1883: 5875·45, falls dieses um etwa 0·8 zu gross ist.
[2] Hasselberg, 1883: 5619·05, falls dieses um etwa 0·8 zu klein ist.
[3] Hasselberg, 1883: 5683·09, falls dieses um etwa 0·7 zu klein ist.

| $H'\lambda_1$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_2$ beob.<br>$\log \lambda_2$<br>$\log h$ | $H'\lambda_3$ beob.<br>$\log \lambda_3$<br>$\log h$ | $H'\lambda_4$ beob.<br>$\log \lambda_1$<br>$\log h$ | $H'\lambda_5$ beob.<br>$\log \lambda_5$<br>$\log h$ | $H'\lambda_6$ beob.<br>$\log \lambda_6$<br>$\log h$ | $H'\lambda_7$ beob.<br>$\log \lambda_7$<br>$\log h$ | $H'\lambda_8$ beob.<br>$\log \lambda_8$<br>$\log h$ | $h$ Mittelwerth<br>$\log h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth<br>$\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | (1)<br>**6107·53**<br>3·785866<br>3·734713 | (1)<br>**5911·32**<br>3·771685<br>3·734701 | (2)<br>**5790 52**<br>3·762718<br>3·734689 | | (3)<br>**5654·61**<br>3·752403<br>3·734674 | 5428·68<br>3·734694 | 184·207<br>2·265306 |
| | | | (1)<br>**6112·04**<br>3·786186<br>3·735034 | (4)<br>**5915·60**<br>3·771999<br>3·735015 | (1)<br>**5795·17**<br>3·763066<br>3·735037 | | | 5432·86<br>3·735029 | 184 065<br>2·264971 |
| | | | (6)<br>**6120·08**<br>3·786821<br>3·735669 | (4)<br>**5924·17**<br>3·772628<br>3·735644 | (1)<br>**5803·1**<br>3·763660<br>3·735631 | | | 5440·61<br>3·735648 | 183·803<br>2·264352 |
| | | | (6)<br>**6134·45**<br>3·787776<br>3·736623 | (5)<br>**5937·91**<br>3·773634<br>3·736650 | (1)<br>**5816·10**<br>3 764632<br>3·736603 | | | 5452·87<br>3·736625 | 183·389<br>2·263375 |
| | | | (1)<br>**6138·80**<br>3·788083<br>3·736931 | (1)<br>**5941·15**<br>3·773871<br>3·736887 | | (1)<br>**5739·55**<br>3·758878<br>3·736884 | (3·4)<br>**5683·09**<br>3·754585<br>3·736856 | 5456·19<br>3·736889 | 183·278<br>2·263111 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | (1)<br>**6140·68**<br>3·788216<br>3·737064 | (1)<br>**5942·86**<br>3·773996<br>3 737012 | (3·4)<br>**5822·00**<br>3·765072<br>3·737044 | | | 5458·08<br><br>3·737040 | 183·215<br><br>2·262960 |
| — | — | — | (1·2)<br>**6150·74**<br>3·788927<br>3·737775 | | (2·3)<br>**5832·34**<br>3·765843<br>3·737814 | | [2] | 5467·57<br><br>3·737795 | 182·896<br><br>2·262205 |
| — | — | — | (1·2)<br>**6152·65**<br>3·789062<br>3·737910 | (1)<br>**5955·47**<br>3·774916<br>3·737932 | | | | 5469·16<br><br>3·737921 | 182·843<br><br>2·262079 |
| — | — | — | (2)<br>**6154·94**<br>3·789224<br>3·738071 | | (4)<br>**5835·45**<br>3·766074<br>3·738046 | | (1·2)<br>**5699·34**<br>3·755825<br>3·738096 | 5471·05<br><br>3·738071 | 182·780<br><br>2 261929 |
| — | — | — | (2)<br>**6163·95**<br>3·789859<br>3·738707 | (3·4)<br>**5966·57**<br>3·775725<br>3·738741 | | | (1)<br>**5708·14**<br>3·756495<br>3·738766 | 5479·46<br><br>3·738738 | 182·500<br><br>2·261262 |

[1] Hasselberg, 1883: 5658·57, falls dieses um etwa 0·6 zu klein ist.

[2] Hasselberg, 1883: 5696·09, falls dieses um etwa 0·7 zu gross sein sollte.

| II'$\lambda_1$ beob. log $\lambda_1$ log $h$ | II'$\lambda_2$ beob. log $\lambda_2$ log $h$ | II'$\lambda_3$ beob. log $\lambda_3$ log $h$ | II'$\lambda_4$ beob. log $\lambda_4$ log $h$ | II'$\lambda_5$ beob. log $\lambda_5$ log $h$ | II'$\lambda_6$ beob. log $\lambda_6$ log $h$ | II'$\lambda_7$ beob. log $\lambda_7$ log $h$ | II'$\lambda_8$ beob. log $\lambda_8$ log $h$ | $h$ Mittelwerth log $h$ Mittelwerth | $10^6 h^{-1}$ Mittelwerth log $[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | (2)<br>**6167·07**<br>3·790079<br>3·738926 | (3)<br>**5969·15**<br>3·775913<br>3·738929 | (1)<br>**5846·84**<br>3·766921<br>3·738893 | | | 5481·71<br>3·738916 | 182·425<br>2·261084 |
| | | | (3·4)<br>**6173·57**<br>3·790536<br>3·739384 | (5)<br>**5974·87**<br>3·776328<br>3·739345 | | (1)<br>**5772·02**<br>3·761328<br>3·739334 | | 5487·24<br>3·739354 | 182·241<br>2·260646 |
| | | | (3)<br>**6196·14**<br>3·792121<br>3·740969 | (1)<br>**5997·38**<br>3·777962<br>3·740978 | (1)<br>**5875·45**<br>3·769041<br>3·741012 | | | 5507·90<br>3·740986 | 181·557<br>2·259014 |
| | | | (1·2)<br>**6200·76**<br>3·792445<br>3·741292 | (3·4)<br>**6002·25**<br>3·778314<br>3·741330 | | | | 5512·03<br>3·741311 | 181·421<br>2·258689 |
| | | | (1)<br>**6232·09**<br>3·794634<br>3·743481 | | (2·3)<br>**5909·02**<br>3·771516<br>3·743487 | | | 5539·67<br>3·743484 | 180·516<br>2·256516 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | — | — | (3·4)<br>**6296·90**<br>3·799127<br>3·747974 | (4)<br>**6095·20**<br>3·784988<br>3·748004 | | (6)<br>**5887·87**<br>3·769958<br>3·747964 | (2·3)<br>**5830·53**<br>3·765708<br>3·747979 | 5597·44<br>3·747989 | 178·653<br>2·252011 |
| — | — | — | (4)<br>**6323·87**<br>3·800983<br>3·749830 | (6)<br>**6120·98**<br>3·786821<br>3·749837 | | | | 5621·26<br>3·749834 | 177·896<br>2·250166 |
| — | — | — | (1·2)<br>**6337·60**<br>3·801925<br>3·750772 | (6)<br>**6134·45**<br>3·787776<br>3·750792 | | | (4)<br>**5868·76**<br>3·768546<br>3·750818 | 5633·73<br>3·750794 | 177·503<br>2·249206 |
| — | — | — | (1)<br>**6358·54**<br>3·803357<br>3·752205 | (2)<br>**6154·94**<br>3·789224<br>3·752240 | | | (6)<br>**5887·87**<br>3·769958<br>3·752229 | 5652·30<br>3·752225 | 176·919<br>2·247775 |
| | — | — | (1·2)<br>**6394·32**<br>3·805794<br>3·754642 | | (3)<br>**6062·88**<br>3·782679<br>3·754650 | | 3 | 5683·90<br>3·754646 | 175·936<br>2·245354 |

[1] Hasselberg, 1883: 5793·33, falls dieses um etwa 0·7 zu klein sein sollte.
[2] Hasselberg, 1883. 5737·90, falls dieses um etwa 0·5 zu gross sein sollte.
[3] Hasselberg, 1883: 5920·09, falls dieses um etwa 0·6 zu klein sein sollte.

| $H'\lambda_1$ beob. log $\lambda_1$ log $h$ | $H'\lambda_2$ beob. log $\lambda_2$ log $h$ | $H'\lambda_3$ beob. log $\lambda_3$ log $h$ | $H'\lambda_4$ beob. log $\lambda_1$ log $h$ | $H'\lambda_5$ beob. log $\lambda_5$ log $h$ | $H'\lambda_6$ beob. log $\lambda_6$ log $h$ | $H'\lambda_7$ beob. log $\lambda_7$ log $h$ | $H'\lambda_8$ beob. log $\lambda_8$ log $h$ | $h$ Mittelwerth log $h$ Mittelwerth | $10^6 h-1$ Mittelwerth log $[10^6 h-1]$ Mittelwerth |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | (1·2) **6422·67** 3·807716 3·756563 | | (3·4) **6090·00** 3·784617 3·756589 | | (3·4) **5946·80** 3·774283 3·756555 | 5709·11 3·756569 | 175·159 2·243431 |
| — | — | — | — | (3) **6283·39** 3·798194 3·761210 | (2) **6154·94** 3·789224 3·761195 | (5) **6069·56** 3·783157 3·761163 | (1) **6011·02** ‖ 3·778948 3·761219 | 5770·28 3·761197 | 173·302 2·238803 |
| — | — | — | — | (3·4) **6296·90** 3·799127 3·762143 | (2·3) **6169·46** 3·790247 3·762219 | (1) **6083·85** n.‖ 3·784178 3·762184 | | 5783·38 3·762182 | 172·909 2·237818 |
| — | — | — | — | (1·2) **6300·75** 3·799392 3·762409 | | | (4) **6027·21** 3·780116 3·762387 | 5786·26 3·762398 | 172·823 2·237602 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | (1·2)<br>**6337·60**<br>3·801925<br>3·764941 | | | (3)<br>**6062·88**<br>3·782679<br>3·764950 | 5820·30<br><br>3·764946 | 171·812<br><br>2·235054 |
| — | — | — | — | (1)<br>**6358·54**<br>3·803357<br>3·766374 | | (1·2)<br>**6143·33**<br>3·788404<br>3·766410 | | 5839·71<br><br>3·766392 | 171·241<br><br>2·233608 |

n. = neblig.
‖ doppelt.

## Hilfstafel 1.

| $\log\left(1-\frac{4}{3^2}\right)$ $1-\frac{4}{3^2}=$ $=5/9$ | $\log\left(1-\frac{4}{4^2}\right)$ $1-\frac{4}{4^2}=$ $=3/4$ | $\log\left(1-\frac{4}{5^2}\right)$ $1-\frac{4}{5^2}=$ $=21/25$ | $\log\left(1-\frac{4}{6^2}\right)$ $1-\frac{4}{6^2}=$ $=8/9$ | $\log\left(1-\frac{4}{7^2}\right)$ $1-\frac{4}{7^2}=$ $=45/49$ | $\log\left(1-\frac{4}{8^2}\right)$ $1-\frac{4}{8^2}=$ $=15/16$ | $\log\left(1-\frac{4}{9^2}\right)$ $1-\frac{4}{9^2}=$ $=77/81$ | $\log\left(1-\frac{4}{10^2}\right)$ $1-\left(\frac{4}{10^2}\right)$ $=24/25$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9·7447275 | 9·8750612 | 9·9242793 | 9·9488475 | 9·9630164 | 9·9719713 | 9·9780057 | 9·9822712 |
| 0·5555555 | 0·7500000 | 0·8400000 | 0·8888889 | 0·9183672 | 0·9375000 | 0·9506172 | 0·9600000 |

| $\log\left(1-\frac{4}{11^2}\right)$ $1-\frac{4}{11^2}=$ $=117/121$ | $\log\left(1-\frac{4}{12^2}\right)$ $1-\frac{4}{12^2}=$ $=35/36$ | $\log\left(1-\frac{4}{13^2}\right)$ $1-\frac{4}{13^2}=$ $=165/169$ | $\log\left(1-\frac{4}{14^2}\right)$ $1-\frac{4}{14^2}=$ $=48/49$ | $\log\left(1-\frac{4}{15^2}\right)$ $1-\frac{4}{15^2}=$ $=221/225$ | $\log\left(1-\frac{4}{16^2}\right)$ $1-\frac{4}{16^2}=$ $=63/64$ | $\log\left(1-\frac{4}{17^2}\right)$ $1-\frac{4}{17^2}=$ $=285/289$ | $\log\left(1-\frac{4}{18^2}\right)$ $1-\frac{4}{18^2}=$ $=80/81$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9·9854005 | 9·9877655 | 9·9895972 | 9·9910451 | 9·9922098 | 9·9931605 | 9·9939477 | 9·9946050 |
| 0·9669422 | 0·9722220 | 0·9763312 | 0·9795919 | 0·9822222 | 0·9843647 | 0·9861600 | 0·9876542 |

## Hilfstafel 1*a*.

| $\log\left(1-\frac{4}{3^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{3^2}\right)^{-1}=$ $=9/5$ | $\log\left(1-\frac{4}{4^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{4^2}\right)^{-1}=$ $=4/3$ | $\log\left(1-\frac{4}{5^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{5^2}\right)^{-1}=$ $=25/21$ | $\log\left(1-\frac{4}{6^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{6^2}\right)^{-1}=$ $=9/8$ | $\log\left(1-\frac{4}{7^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{7^2}\right)^{-1}=$ $=49/45$ | $\log\left(1-\frac{4}{8^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{8^2}\right)^{-1}=$ $=16/15$ | $\log\left(1-\frac{4}{9^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{9^2}\right)^{-1}=$ $=81/77$ | $\log\left(1-\frac{4}{10^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{10^2}\right)^{-1}=$ $=25/24$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·2552725<br>1·800000 | 0·1249388<br>1·333333 | 0·0757207<br>1·190476 | 0·0511525<br>1·125000 | 0·0369836<br>1·088889 | 0·0280287<br>1·066667 | 0·0219943<br>1·051948 | 0·0177288<br>1·041667 |

| $\log\left(1-\frac{4}{11^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{11^2}\right)^{-1}=$ $=121/117$ | $\log\left(1-\frac{4}{12^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{12^2}\right)^{-1}=$ $=36/35$ | $\log\left(1-\frac{4}{13^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{13^2}\right)^{-1}=$ $=169/165$ | $\log\left(1-\frac{4}{14^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{14^2}\right)^{-1}=$ $=49/48$ | $\log\left(1-\frac{4}{15^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{15^2}\right)^{-1}=$ $=225/221$ | $\log\left(1-\frac{4}{16^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{16^2}\right)^{-1}=$ $=64/63$ | $\log\left(1-\frac{4}{17^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{17^2}\right)^{-1}=$ $=289/285$ | $\log\left(1-\frac{4}{18^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{18^2}\right)^{-1}=$ $=81/80$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·0145995<br>1·034188 | 0·0122345<br>1·028572 | 0·0104028<br>1·024242 | 0·0089549<br>1·020834 | 0·0077902<br>1·018100 | 0·0068395<br>1·015873 | 0·0060529<br>1·014035 | 0·0053950<br>1·012500 |

$$\frac{1}{\lambda_n}=\frac{1}{h}\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right],\quad \lambda_n=h\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1}=h\,.\,\frac{(n+2)^2}{n(n+4)}\,.$$

**Übersicht einiger besonders einfacher Verhältnisse verschiedener Glieder einer und derselben Balmer'schen Reihe.**

$$\lambda_n = h\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1} = h\,.\,\frac{(n+2)^2}{n(n+4)} \quad (n = 1, 2, 3, 4\ldots)$$

$\lambda_1 : \lambda_2 = 27 : 20$; $\lambda_1 : \lambda_4 = 8 : 5$; $\lambda_1 : \lambda_5 = 81 : 49$

$\lambda_2 : \lambda_3 = 28 : 25$; $\lambda_2 : \lambda_4 = 32 : 27$; $\lambda_2 : \lambda_5 = 60 : 49$; $\lambda_2 : \lambda_6 = 5 : 4$; $\lambda_2 : \lambda_{10} = 35 : 27$

$\lambda_3 : \lambda_8 = 8 : 7$

$\lambda_4 : \lambda_8 = 27 : 25$; $\lambda_4 : \lambda_7 = 77 : 72$; $\lambda_4 : \lambda_{10} = 35 : 32$;

$\lambda_5 : \lambda_6 = 49 : 48$

$\lambda_6 : \lambda_{10} = 28 : 27$

$\lambda_7 : \lambda_{10} = 45 : 44$

## Hilfstafel 2.

| $\Delta h$ | $\Delta\lambda_1$ | $\Delta\lambda_2$ | $\Delta\lambda_3$ | $\Delta\lambda_4$ | $\Delta\lambda_5$ | $\Delta\lambda_6$ | $\Delta\lambda_7$ | $\Delta\lambda_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·1 | 0·180 | 0·133 | 0·119 | 0·112 | 0·109 | 0·107 | 0·105 | 0·104 |
| 0·2 | 0·360 | 0·267 | 0·238 | 0·225 | 0·218 | 0·213 | 0·210 | 0·208 |
| 0·3 | 0·540 | 0·400 | 0·357 | 0·337 | 0·326 | 0·320 | 0·315 | 0·312 |
| 0·4 | 0·720 | 0·533 | 0·476 | 0·450 | 0·435 | 0·427 | 0·421 | 0·417 |
| 0·5 | 0·900 | 0·667 | 0·595 | 0·562 | 0·544 | 0·533 | 0·526 | 0·521 |
| 0·6 | 1·080 | 0·800 | 0·714 | 0·675 | 0·653 | 0·640 | 0·631 | 0·625 |
| 0·7 | 1·260 | 0·933 | 0·833 | 0·787 | 0·762 | 0·747 | 0·736 | 0·729 |
| 0·8 | 1·440 | 1·067 | 0·952 | 0·900 | 0·871 | 0·853 | 0·841 | 0·833 |
| 0·9 | 1·620 | 1·200 | 1·071 | 1·012 | 0·980 | 0·960 | 0·946 | 0·937 |
| 0·01 | 0·018 | 0·013 | 0·012 | 0·011 | 0·011 | 0·011 | 0·010 | 0·010 |
| 0·02 | 0·036 | 0·027 | 0·024 | 0·022 | 0·022 | 0·021 | 0·021 | 0·021 |
| 0·03 | 0·054 | 0·040 | 0·036 | 0·034 | 0·033 | 0·032 | 0·031 | 0·031 |
| 0·04 | 0·072 | 0·053 | 0·048 | 0·045 | 0·043 | 0·043 | 0·042 | 0·042 |
| 0·05 | 0·090 | 0·067 | 0·059 | 0·056 | 0·054 | 0·053 | 0·053 | 0·052 |
| 0·06 | 0·108 | 0·080 | 0·071 | 0·067 | 0·065 | 0 064 | 0·063 | 0·062 |
| 0·07 | 0·126 | 0·093 | 0·083 | 0·079 | 0·076 | 0·075 | 0·074 | 0·073 |
| 0·08 | 0·144 | 0·107 | 0·095 | 0·090 | 0·087 | 0·085 | 0·084 | 0·083 |
| 0·09 | 0·162 | 0·120 | 0·107 | 0·101 | 0·098 | 0·096 | 0·095 | 0·094 |

$$\Delta\lambda_n = \left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1} . \Delta h$$

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 \ldots.$

| $\Delta h$ | $\Delta\lambda_9$ | $\Delta\lambda_{10}$ | $\Delta\lambda_{11}$ | $\Delta\lambda_{12}$ | $\Delta\lambda_{13}$ | $\Delta\lambda_{14}$ | $\Delta\lambda_{15}$ | $\Delta\lambda_{16}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·1 | 0·103 | 0·103 | 0·102 | 0·102 | 0·102 | 0·101 | 0·101 | 0·101 |
| 0·2 | 0·207 | 0·206 | 0·205 | 0·204 | 0·204 | 0·203 | 0·203 | 0·202 |
| 0·3 | 0·310 | 0·308 | 0·307 | 0·306 | 0·305 | 0·305 | 0·304 | 0·304 |
| 0·4 | 0·414 | 0·411 | 0·410 | 0·408 | 0·407 | 0·406 | 0·406 | 0·405 |
| 0·5 | 0·517 | 0·514 | 0·512 | 0·510 | 0·509 | 0·508 | 0·507 | 0·506 |
| 0·6 | 0·620 | 0·617 | 0·614 | 0·612 | 0·611 | 0·609 | 0·608 | 0·607 |
| 0·7 | 0·724 | 0·720 | 0·717 | 0·714 | 0·713 | 0·711 | 0·710 | 0·709 |
| 0·8 | 0·827 | 0·823 | 0·819 | 0·817 | 0·814 | 0·813 | 0·811 | 0·810 |
| 0·9 | 0·931 | 0·926 | 0·922 | 0·919 | 0·916 | 0·914 | 0·913 | 0·911 |
| 0·01 | 0·010 | 0·010 | 0·010 | 0·010 | 0·010 | 0·010 | 0·010 | 0·010 |
| 0·02 | 0·021 | 0·021 | 0·020 | 0·020 | 0·020 | 0·020 | 0·020 | 0·020 |
| 0·03 | 0·031 | 0·031 | 0·031 | 0·031 | 0·030 | 0·030 | 0·030 | 0·030 |
| 0·04 | 0·041 | 0·041 | 0·041 | 0·041 | 0·041 | 0·041 | 0·040 | 0·040 |
| 0·05 | 0·052 | 0·051 | 0·051 | 0·051 | 0·051 | 0·051 | 0·051 | 0·051 |
| 0·06 | 0·062 | 0·062 | 0·061 | 0·061 | 0·061 | 0·061 | 0·061 | 0·061 |
| 0·07 | 0·072 | 0·072 | 0·072 | 0·071 | 0·071 | 0·071 | 0·071 | 0·071 |
| 0·08 | 0·083 | 0·082 | 0·082 | 0·082 | 0·081 | 0·081 | 0·081 | 0·081 |
| 0·09 | 0·093 | 0·092 | 0·092 | 0·092 | 0·092 | 0·091 | 0·091 | 0·091 |

# Über die Oxydation von bisecundärem Penta-äthylphloroglucin durch den Luftsauerstoff

von

Carl Ulrich.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Herzig und Zeisel[1] haben gelegentlich ihrer Untersuchungen über die äthylirten Phloroglucine beobachtet, dass das Pentaäthylphloroglucin schon durch den Sauerstoff der Luft eine tiefgreifende Veränderung erfährt, die sich äusserlich durch das Auftreten einer rothgelben Färbung und weiterhin durch das Zerfliessen der krystallinischen Verbindung und durch die Bildung von sauer riechenden Substanzen kundgibt. Dieses Verhalten des Pentaäthylphloroglucins ist umso bemerkenswerther, als das Tetraäthylphloroglucin dem freien Sauerstoffe gegenüber sich vollständig unveränderlich erwiesen hat. Ähnliche Beobachtungen hat Spitzer[2] bezüglich des Pentamethylphloroglucins gemacht und auch eingehender verfolgt. Diese nicht vorauszusehende Eigenschaft der freiwilligen Oxydation habe ich im Einverständnisse mit Herzig und Zeisel zum Gegenstande der vorliegenden Untersuchung gemacht.

Es hat sich herausgestellt, dass die Oxydation des Pentaäthylphloroglucins ganz analog verläuft, wie die des Pentamethylphloroglucins. So wie dieses Letztere in Essigsäure, Kohlensäure und symmetrisches Tetramethylaceton gespalten wird, habe ich Propionsäure, Kohlensäure und Tetraäthylaceton

[1] Monatsheft für Chemie, 1888.

[2] Monatsheft für Chemie, 1890, 117.

erhalten; ausserdem ist es mir gelungen, die Bildung einer kleinen Menge von Diäthylmalonsäure nachzuweisen.

Für das Pentaäthylphloroglucin ist nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel kaum eine andere Constitution denkbar, als die durch die Formel

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ (C_2H_5)_2C & & C(C_2H_5)_2 \\ HOC & & CO \\ & C & \\ & C_2H_5 & \end{array}$$

ausgedrückte.

Es ist naheliegend anzunehmen, dass der Sauerstoff sich zunächst an der Stelle der doppelten Bindung im Molekül anlagert und eine Sprengung derselben bewirkt; dazu genügen zwei Atome Sauerstoff, und es würde ein Körper zurückbleiben von folgender Formel:

$$COOH—C(C_2H_5)_2—CO—C(C_2H_5)_2—CO—CO—C_2H_5.$$

Diese Säure dürfte, da sie ein Carbonyl in der β Stellung zum Carboxyl enthält, ebensowenig beständig sein wie die freie Acetessigsäure: wie diese in Kohlensäure und Aceton, so würde die von mir supponirte Triketonsäure in $CO_2$ und das Triketon

$$CH(C_2H_5)_2—CO—C(C_2H_5)_2—CO—CO—C_2H_5$$

zerfallen.

Durch die combinirte Wirkung von Wasser und Sauerstoff würde weiterhin aus dem Triketon Propionsäure und Tetraäthylacetessigsäure entstehen; letztere endlich muss durch spontanen Zerfall zur Bildung von Tetraäthylaceton und Kohlensäure Anlass geben.

$$CH(C_2H_5)_2—CO—C(C_2H_5)_2—CO—CO—C_2H_5 + H_2O + O =$$
$$CH(C_2H_5)_2—CO—C(C_2H_5)_2—COOH + C_2H_5COOH$$

Die Entstehung der Diäthylmalonsäure aus der intermediär gebildeten Tetraäthylacetessigsäure anzunehmen, etwa im Sinne der nachfolgenden Gleichung

$$(C_2H_5)_2CH—CO—C(C_2H_5)_2—COOH + O_2 = (C_2H_5)_2CO +$$
$$COOH—C(C_2H_5)_2—COOH$$

ist nicht ohneweiters gestattet, solange nicht nachgewiesen ist, dass Acetessigsäure oder einer ihrer Ester in analoger Weise, das heisst zu Formaldehyd und Malonsäure oder einer Malonäthersäure zu zerfallen vermag. Als ganz unmöglich darf eine derartige Spaltung jedoch nicht angesehen werden; wenn auch die Acetessigsäure eines solchen Zerfalles nicht fähig sein sollte, so ist dasselbe für eine tetraalkylirte Acetessigsäure a priori nicht auszuschliessen. Wenn man die Bildung der Diäthylmalonsäure nicht in der angedeuteten Art, sondern im Sinne des nachfolgenden Schema's

CO
$(C_2H_5)_2C$ $C(C_2H_5)_2$
OC COH
C
$C_2H_5$

$+ 3O + 2H_2O =$

COOH
$CH(C_2H_5)_2$ $C(C_2H_5)_2$
COOH COOH
COOH
$C_2H_5$

erklärt, sollte man das Auftreten von Diäthylessigsäure neben Propionsäure erwarten. In der That konnten aus den flüchtigen Säuren Silbersalzfractionen erhalten werden, deren Metallgehalt auf die Gegenwart einer kohlenstoffreicheren Säure, als Propionsäure ist, hindeuten.

Die Menge dieser Säure war anscheinend sehr gering, darum ist es mir nicht gelungen, die Fractionirung bis zur vollständigen Trennung dieser vermuthlichen Capronsäure von Propionsäure durchzuführen. Grössere Mengen von Diäthylessigsäure sind auch kaum zu erwarten im Hinblicke auf die äusserst geringen Quantitäten der gebildeten Diäthylmalonsäure.

### Tetraäthylaceton.

Das Pentaäthylphloroglucin wurde in Portionen von circa 12 *gr* in einen Literkolben gebracht, welcher, mit Sauerstoff gefüllt und verkorkt, theils dem zerstreuten Tageslichte, theils dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Obwohl nach zwei bis drei Tagen bereits saurer Geruch bemerkbar war, dauerte es doch 4—6 Wochen, bis die Substanz vollständig ölig wurde und beim Erkalten nicht mehr erstarrte. In diesem Zustande wurde das Gesammtproduct in Äther gelöst und im Scheidetrichter mit verdünnter Natriumcarbonatlösung ausge-

schüttelt, bis dieselbe nichts mehr aufnahm. Diese Operation bezweckte eine Trennung der gebildeten indifferenten Körper von den sauren und dem unverändert gebliebenen Pentaäthylphloroglucin, welches als Natriumverbindung in die alkalische Lösung geht.

Die ätherische Schichte hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers ein röthlichgelbes Öl, welches zum grössten Theile mit Wasserdampf flüchtig war; mit dem Thermometer destillirt gab es eine Hauptfraction von 200°—205° C. (uncorr.) von deutlichem, nicht unangenehmen Geruch, welche das Tetraäthylaceton enthielt. Die Elementaranalyse gab erst befriedigende Zahlen, nachdem diese Fraction, mit methylalkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt, nach Abdestilliren des Methylalkohols abermals mit Wasserdampf übergetrieben, von der wässerigen Schichte abgehoben und getrocknet war. Das auf diese Art erhaltene Product war auch beinahe farblos. Die Elementaranalyse ergab nunmehr:

I. 0·1762 *g* Substanz lieferten 0·4985 *g* $CO_2$ und 0·2044 *g* $H_2O$.
II. 0·1962 *g* » » 0·5595 *g* $CO_2$ » 0·2301 *g* $H_2O$.

In hundert Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{11}H_{22}O$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 77·12 | 77·58 | 77·62 |
| H | 12·88 | 13·03 | 12·96 |

Tetraäthylaceton geht mit Natriumbisulfit keine Verbindung ein. Das Fractioniren wurde bis 260° C. fortgesetzt, ohne dass es mehr als einige Tropfen Destillat gab. Der Destillationsrückstand war dunkler gefärbt und dicklich. Eine orientirende Analyse wies auf einen sauerstoffreicheren Körper hin. In Kali unlöslich, gibt er mit alkoholischem Kali Rothfärbung, welche für einige Orthodiketone charakteristisch ist. Mit Phenylhydrazin konnte keine krystallinische Verbindung erhalten werden; der diesbezügliche Versuch liess mich überhaupt im Zweifel, ob eine Phenylhydrazinverbindung entstand. Mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat wurde auch bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre kein stickstoffhaltiges Product

erhalten. Sich selbst überlassen, scheint der Körper neuerdings Sauerstoff aufzunehmen; denn nach einiger Zeit war wieder saurer Geruch bemerkbar und konnte das oben erwähnte Keton und flüchtige Fettsäure nachgewiesen werden.

### Die sauren Oxydationsproducte.

Die alkalischen Flüssigkeiten, welche die bei der Oxydation gebildeten sauren Zerfallsproducte und unverändertes Pentaäthylphloroglucin enthielten, gaben beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine krystallinische Ausscheidung von Letzterem. (Das wiedergewonnene Pentaäthylphloroglucin, durch seinen Schmelzpunkt identificirt, wurde neuerdings in der angegebenen Weise oxydirt.) Das Filtrat hievon musste die Säuren enthalten. Es wurde der Destillation unterworfen und ging auch wirklich saures Destillat über. Dieses Letztere, genau neutralisirt — Phenolphtalein als Indicator — dann wieder partiell mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, gab in Form von wässerigem Destillat vier Fractionen, von denen weniger das Silbersalz der ersten als das der letzten Fraction auf Propionsäure stimmten.

I. Fraction: 0·1653 *g* Silbersalz lieferten 0·0969 Ag, entsprechend 58·62 $^0/_0$ Ag.

IV. Fraction: 0·3948 *g* Silbersalz lieferten 0·2368 Ag, entsprechend 59·98$^0/_0$ Ag, berechnet für propionsaures Silber 59·66$^0/_0$ Ag.

Bei einer anderen Darstellung wurden auf diesem Wege als erste und zweite Fraction Säuren erhalten, deren Silbersalz beiläufig den Metallgehalt des valeriansauren und buttersauren Silbers zeigten. Ich glaube jedoch, dass hier ein Gemenge von Diäthylessigsäure und Propionsäure vorlag, war aber der geringen Menge wegen nicht im Stande, die Richtigkeit dieser Vermuthung etwa durch systematisches Umkrystallisiren dieser Salze zu erweisen. Der saure Rückstand der Destillation wurde, um zu erfahren, ob auch fixe Säuren vorhanden wären, mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb eine krystallisirte Substanz, welche aus Wasser dann aus Benzol umkrystallisirt, gestreifte rhombische Tafeln bildete, die, auf Filtrirpapier gebracht, an der Luft kreidig wurden

und zerfielen. Dass die vorliegende Säure wirklich die vermuthete Diäthylmalonsäure war, darauf weisen sowohl die Kohlensäureabspaltung, welche bei circa 170° nahezu quantitativ vor sich ging, sowie der Schmelzpunkt 125° C. (der der Diäthylmalonsäure liegt bei 121° C.) und die Calciumbestimmung im schwerlöslichen Kalksalze der fixen Säure hin. Allerdings musste die Kohlensäureabspaltung, sowie die Analyse des Calciumsalzes mit einer geringeren Menge ausgeführt werden als zur vollständigen Sicherstellung meiner Folgerung wünschenswerth war.

0·0339 *g* Calciumsalz lieferten 0·0097 *g* CaO.

In hundert Theilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Ca.... | 20·43 | 20·20 |

**Oxydation mit Kaliumpermanganat.**

In Erwartung der Oxydation des Pentaäthylphloroglucins durch Anwendung anderer Oxydationsmittel eine andere Richtung geben zu können und vielleicht eine grössere Menge von Diäthylmalonsäure zu erhalten, habe ich Pentaäthylphloroglucin in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Bei einer Oxydation, die mit 2·5 *g* des Phloroglucinderivates ausgeführt wurde, erhielt ich neben flüchtiger Säure (wahrscheinlich Propionsäure) als Hauptproduct (circa 0·5 *g*) ein indifferentes, schweres Öl, dessen Analysen der Formel $C_{15}H_{26}O_3$ entsprachen. Als die Oxydation jedoch mit einer grösseren Menge von Pentaäthylphloroglucin unter denselben Umständen wiederholt wurde, erhielt ich neben flüchtigen Säuren und fixer Säure relativ viel Tetraäthylaceton und nur sehr wenig des dicken indifferenten Öles, dessen Analyse seiner geringen Menge wegen unterbleiben musste.

9·5 *g* Pentaäthylphloroglucin wurde in der gerade zureichenden Menge Kali gelöst und dann allmälig soviel Kaliumpermanganat in Lösung zugegeben, als theoretisch nach dem vermutheten Verlaufe der Oxydation zur Bildung von Tetraäthylaceton und Propionsäure nothwendig wäre. Die Reaction ging in der Kälte vor sich, verlief jedoch nicht glatt; denn im Reactionsproducte war noch unverändert gebliebenes Penta-

äthylphloroglucin vorhanden. Ohne den ausgeschiedenen Braunstein zu entfernen, wurde der alkalische Kolbeninhalt der Destillation unterworfen. Mit den ersten wässerigen Antheilen ging ein Öl über vom Geruche des Tetraäthylacetons. Dasselbe lieferte, mit dem Thermometer destillirt, neben Tetraäthylaceton noch eine bedeutend höher siedende Fraction (275°—285° C. uncorr.), welche dickflüssig und durch den Geruch vom Keton unterscheidbar war. Das für die Elementaranalyse verwendete, hochsiedende Product stammte von einer Darstellung aus 2·5*g* Pentaäthylphloroglucin. Dieselbe ergab:

I. 0·2013 *g* Substanz lieferten 0·5192 *g* $CO_2$ und 0·1873 *g* $H_2O$.
II. 0·2392 *g* » » 0·6208 *g* $CO_2$ » 0·2222 *g* $H_2O$.

In hundert Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{15}H_{26}O_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 70·34 | 70·78 | 70·83 |
| H | 10·33 | 10·32 | 10·24 |

Diese Zahlen würden am besten einer Formel $C_{15}H_{26}O_3$ entsprechen und vermuthe ich in diesem Körper das zu Anfang erwähnte Triketon, welchem dieselbe procentische Zusammensetzung entspricht. Leider konnte wegen zu geringer Ausbeute die beabsichtigte Oxydation dieses Körpers, sowie die Spaltung mit Kali, welche genauere Aufschlüsse über die Constitution der Verbindung gegeben hätten, nicht vorgenommen werden.[1] Die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte ausserdem noch flüchtige Säure und fixe Säure, scheint demnach der Luftoxydation analog zu verlaufen.

Schliesslich bitte ich Herrn Prof. Lieben an dieser Stelle meinen Dank für sein hilfreiches Entgegenkommen annehmen zu wollen.

[1] Mit Natriumbisulfit reagirt der Körper nicht; ebensowenig ist mit Phenylhydrazin ein krystallisirtes Reactionsproduct erhaltbar.

# Über Ester von abnormer Structur

von

Dr. **Rudolph Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Man hat bisher angenommen, dass die aus organischen Säuren und Alkoholen unter Wasserabspaltung entstehenden und durch Alkalien wieder leicht verseifbaren Körper ausnahmslos wahre Ester sind, d. h. Verbindungen, bei deren Bildung der Carboxylwasserstoff der Säure durch Alkyl ersetzt wird. Andere Formeln wurden nur als tautomere Formeln und nur für die Ester jener Säuren aufgestellt, die auch im freien Zustand als desmotrope Körper betrachtet wurden. Beobachtungen über die Esterificirung der Opiansäure, die im Folgenden mitgetheilt werden sollen, machen es jedoch wahrscheinlich, dass die Einwirkung von Alkoholen auf Säuren auch zur Bildung stabiler Körper führen kann, denen die normale Esterformel nicht zukommt, obwohl sie sich wie Ester verhalten.

Der erste, welcher Opiansäureester darzustellen versuchte, war Wöhler.[1] Er konnte Opiansäureäthylester nicht durch Sättigung einer alkoholischen Opiansäurelösung mit Chlorwasserstoff, wohl aber mit Schwefeldioxyd erhalten. Der Ester schmolz unter Wasser nahe bei 100°, erstarrte nur langsam, wenn er über den Schmelzpunkt erhitzt worden war, und wurde durch kochendes Wasser verseift.

Anderson[2] erhielt Opiansäureäthylester einmal zufällig durch Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, **50**, 5 (1844).
[2] Ebenda, **86**, 193 (1853).

opiansaurem Kali, aus der die Opiansäure gewonnen werden sollte; er schmolz bei 92·2°.

Prinz[1] gibt an, dass das Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Opiansäure durch Erwärmen mit absolutem Alkohol in den von Anderson beschriebenen Ester übergeführt werden kann.

Ich[2] habe Opiansäuremethylester durch Einwirkung von Methyljodid auf opiansaures Silber dargestellt, während mir die Einwirkung von Methyljodid oder Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf opiansaures Kali, sowie von Methylalkohol und Schwefeldioxyd auf Opiansäure keine befriedigenden Resultate ergaben. Der erhaltene Ester schmolz bei 83—85°, krystallisirte monosymmetrisch ($a : b : c = 0·7302 : 1 : 2·0356$, $ac = 92° 6'$) und war in heissem Wasser unzersetzt löslich.

C. Liebermann und Kleemann[3] fanden, dass die Opiansäure durch blosses Kochen mit Alkoholen esterificirt wird. Die erhaltenen Ester wurden schon bei kurzem Aufkochen mit Wasser völlig verseift. Der Methylester schmolz bei 102°, der Äthylester bei 92°, der Propylester bei 103°.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, dass die Angaben über Opiansäureäthylester unter einander gut übereinstimmen. Dagegen weichen die Angaben von Liebermann und Kleemann über den Methylester von den meinigen auffällig ab. Liebermann und Kleemann äussern sich über diesen Punkt nicht; es scheint, dass sie den von mir dargestellten Ester für unrein gehalten haben. In der That sind aber die Methylester, welche durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz und von Methylalkohol auf die freie Säure erhalten werden, nicht identisch, sondern isomer. Man kann wohl von vorneherein annehmen, dass dem aus dem Silbersalz entstehenden Ester die Formel eines normalen Opiansäureesters

$$C_6H_2 \begin{cases} COH & (1) \\ COOCH_3 & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

[1] Journal für praktische Chemie, N. F., **24**, 371 (1881).

[2] Monatshefte für Chemie, **3**, 356 (1882).

[3] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, **20**, 881 (1887).

zukommt; es liegt kein Grund vor, dem Silbersalz eine andere als die Formel eines normalen Salzes zuzuschreiben und damit ist die Formel des entsprechenden Esters gegeben, da er ja aus dem Silbersalz glatt in sehr guter Ausbeute entsteht und bei derartigen Reactionen Umlagerungen nicht zu befürchten sind. Ich nenne daher den aus dem Silbersalz mit Methyljodid entstehenden Ester Opiansäuremethylester schlechtweg, den durch Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure entstehenden dagegen Opiansäuremethylpseudo-(ψ-)Ester. Die bekannten Äthyl- und Propylester sind dann wegen ihrer Bildungsweise und der leichten Verseifbarkeit durch Wasser ebenfalls als ψ-Ester zu betrachten.

## I. Opiansäuremethylester.

Bezüglich der Darstellung muss ich meinen früheren Angaben hinzufügen, dass sowohl das opiansaure Silber, als auch das Methyljodid und der Methylalkohol vollkommen säurefrei sein müssen, da sonst der Ester infolge der Einwirkung des Alkohols auf freie Opiansäure mit dem ψ-Ester verunreinigt ist. So wurde einmal bei einem mit wenig Silbersalz (aus opiansaurem Kali und Silbernitrat) ausgeführten Darstellungsversuche ein Rohproduct erhalten, welches bei 67—70° schmolz; nach dem Lösen in Äther krystallisirte ein Gemisch, aus welchem Nadeln vom Schmelzpunkte 101—104° und Platten vom Schmelzpunkte 77—80° ausgelesen werden konnten.

Der Opiansäuremethylester lässt sich auch recht gut durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Opiansäurechlorid erhalten. Näheres darüber werde ich demnächst mittheilen.

Zur Reinigung des Esters eignet sich besonders auch das Ausfällen der Lösung in Benzol mit Petroläther, worin er sehr schwer löslich ist. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln erwies er sich immer als homogen. Besonders leicht löslich ist er in Chloroform, Essigäther und Aceton; er bildet gerne übersättigte Lösungen. Den Schmelzpunkt habe ich an den reinsten Proben bei 82—84° beobachtet. Ganz scharf (innerhalb eines Grades) war er nie; doch trat das Erweichen bei niedrigerer Temperatur nicht ein.

Unter einem Druck von 51—52 *mm* siedet er unzersetzt bei 232—234° (uncorr.). Das Destillat ist rein weiss und erstarrt ziemlich langsam unter Bildung grosser Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus Benzol und Fällung der Mutterlauge mit Petroläther erwies es sich als homogen.

Die Zusammensetzung des Esters wurde neuerlich durch die Analyse bestätigt.

0·2075 *g* Substanz gaben 0·4444 *g* $CO_2$ und 0·1038 *g* $H_2O$.

| | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{11}$ | 132·03 | 58·92% | 58·42% |
| $H_{12}$ | 12·04 | 5·37 | 5·57 |
| $O_5$ | 80·00 | | |
| | 224·07 | | |

0·3008 *g* Substanz wurden mit 15·90 *cm*³ Kalilauge, von der 1 *cm*³ 5·1547 *mg* KHO enthielt, und Alkohol eine Viertelstunde am Rückflusskühler gekocht. Zum Zurücktitriren (unter Anwendung von Phenolphtaleïn) waren 1·10 *cm*³ einer Schwefelsäure nöthig, von der 1 *cm*³ zur Neutralisation 1·0709 *cm*³ obiger Kalilauge erforderte. Zur Verseifung waren also 0·07608 *g* KHO oder 25·29% des Substanzgewichtes nothwendig, während die Rechnung 25·05% ergibt.

Das Molekulargewicht wurde ebenfalls der Formel $C_{11}H_{12}O_5$ entsprechend gefunden.

0·3655 *g* Substanz in 16·882 *g* Phenol gelöst erniedrigten im Eykman'schen Depressimeter den Gefrierpunkt im Mittel um 0·755°. Unter Anwendung der aus der van t'Hoff'schen Formel berechneten Constante 77 ergibt sich das Molekulargewicht zu 221 (berechnet 224).

Verhalten gegen Wasser. Von Wasser wird der Opiansäuremethylester nur in sehr geringem Masse verseift; dagegen ist er mit Wasserdämpfen merklich flüchtig. Durch sehr verdünnte Salzsäure wird er leicht verseift. Diese Verhältnisse werden durch folgende Versuche erläutert.

0·4990 *g* Ester wurden in einer Platinschale mit 10 *cm*³ Wasser übergossen, auf das in lebhaftem Sieden befindliche Wasserbad gesetzt und in 29 Minuten zur Trockene verdampft.

Der Gewichtsverlust betrug 0·0065 g oder 1·3%, während für völlige Verseifung des Esters sich ein Gewichtsverlust von 6·25% berechnet. Ich bemerke, dass der Opiansäuremethyl-ψ-Ester unter genau gleichen Umständen bereits völlig verseift wird, wie ein im Folgenden mitzutheilender Versuch beweist. Der beobachtete Gewichtsverlust ist überdies, wie sich gleich zeigen wird, wesentlich durch Verflüchtigung bedingt. Ein zweites Eindampfen mit 20 $cm^3$ Wasser erhöhte den Gewichtsverlust auf 0·0146 g oder 2·9%, zweitägiges Stehen auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf 0·0778 g oder 15·6%. Dabei bestand aber der Rückstand noch immer wesentlich aus dem Ester; denn er war ölig und wurde erst durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure in krystallisirt zurückbleibende Opiansäure verwandelt, wobei das letzte Gewicht sich um 9·1% seines Werthes verminderte.

Ganz analog verlief ein zweiter in einer Glasschale ausgeführter Versuch. 0·4977 g Ester wurden zweimal mit je 10, dann dreimal mit je 20 $cm^3$ Wasser eingedampft. Der Gewichtsverlust betrug 0·0276 g oder 5·5%. Der Rückstand bestand wesentlich aus unverändertem Ester vom Schmelzpunkt 79—82°.

Aus vorstehenden Versuchen ist die Verseifbarkeit des Esters durch reines Wasser überhaupt nicht ersichtlich. Die sehr erhebliche Verseifung, die ich bei der Oxydation in wässeriger Lösung beobachtet habe,[1] ist kein Beweis dafür, da die Bildung von Kaliumcarbonat aus dem Kaliumpermanganat dabei eine Rolle spielt. Thatsächlich ist auch bei diesen Versuchen die Opiansäure in der Flüssigkeit nicht frei, sondern als Kalisalz vorhanden; denn sie krystallisirt auch beim Eindampfen der Lösung auf ein sehr kleines Volum nicht aus, sondern muss mit Salzsäure ausgefällt werden. Dass aber reines Wasser doch spurenweise verseift, scheint aus folgendem Versuche hervorzugehen.

0·5 g Opiansäuremethylester wurden in einem vorher mit Wasser ausgekochten Kolben mit 100 $cm^3$ Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisirt unveränderter Ester aus. Durch Eindampfen des Filtrats erhielt ich noch

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 360 (1882).

zwei Krystallisationen von Opiansäureester; im ganzen wurden so 0·4 *g* zurückgewonnen. Die Mutterlauge wurde zur Trockene verdampft. Der aschehältige Rückstand gab beim Behandeln mit kaltem Wasser eine auf Lackmuspapier stark sauer reagirende Lösung, die beim Versetzen mit zwei Tropfen Salzsäure einen starken Niederschlag von Opiansäure gab; es war daher sowohl freie Opiansäure vorhanden (denn sonst wäre die saure Reaction unerklärlich), als auch opiansaure Salze, die offenbar der Löslichkeit des Glases in Wasser ihre Entstehung verdankten. Das vom Wasser Ungelöste gab an Benzol noch etwas Opiansäureester ab, löste sich darin aber nicht vollständig, da mit Wasser nicht erschöpfend ausgezogen worden war.

Die Beständigkeit des Esters gegen Wasser gestattet, ihn aus Gemengen mit dem ψ-Ester zu isoliren. Man löst das Estergemisch in wenig warmem Methylalkohol, giesst unter Umrühren in viel siedendes Wasser und kocht, bis der Alkoholgeruch nahezu verschwunden ist. Der Ester krystallisirt dann aus, während der ψ-Ester verseift ist.

Dass der Ester dagegen durch sehr verdünnte Salzsäure leicht verseift wird, ergibt sich aus folgendem Versuch. 0·3385 *g* Substanz wurden mit 10 $cm^3$ Salzsäure, die $^1/_4$ % HCl enthielt, am Wasserbade eingedampft. Da der Rückstand ölig war, wurde neuerdings mit 20 $cm^3$ derselben verdünnten Salzsäure übergossen und 6 Stunden unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers am Wasserbade erwärmt. Der Abdampfrückstand war jetzt reine Opiansäure vom Schmelzpunkte 144—145°; die Säure gab keine Eisenreaction. Nichtsdestoweniger war der gefundene Gewichtsverlust (0·0308 *g* oder 9·10%) wegen der Flüchtigkeit des Esters viel zu gross.

### II. Opiansäuremethyl-ψ-Ester.

Dieser Ester entsteht nach dem Darstellungsverfahren von Liebermann und Kleemann in nahezu der berechneten Ausbeute. Ich habe beispielsweise 25 *g* Opiansäure mit 500 $cm^3$ Methylalkohol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann heiss von Spuren von Verunreinigungen abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirten schon 10·7 *g* Ester in Nadeln oder flachen länglichen Blättchen aus. Durch Abdestilliren wurden

weitere Fractionen im Gewichte von 11·75, 2·52 und 0·75 *g* erhalten; das gibt zusammen 25·72 *g* Ausbeute, während sich 26·7 berechnen. Die Differenz rührt wohl nur von den Verlusten durch die Filter her. Die drei ersten Fractionen waren so gut wie rein. Nach dem Behandeln mit kaltem sehr verdünntem Ammoniak hatte ihr Gewicht zusammen um $^1/_3 g$ abgenommen, was jedenfalls wieder grösstentheils durch die unvermeidlichen Verluste zu erklären ist. Die letzte (0·75 *g* wiegende) Fraction liess beim Behandeln mit Ammoniak 0·47 *g* Ester vom Schmelzpunkte 97—102° ungelöst, während aus der rothgefärbten ammoniakalischen Lösung 0·1 *g* Opiansäure isolirt werden konnte.

Auch bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd und Methylalkohol auf Opiansäure entsteht der ψ-Ester, aber viel weniger glatt. 5 *g* Opiansäure wurden mit 100 *g* Methylalkohol übergossen, dann mit Schwefeldioxyd gesättigt, wobei beträchtliche Erwärmung eintrat, endlich eine halbe Stunde unter weiterem Einleiten gekocht; hierauf wurde einige Zeit stehen gelassen und schliesslich am Wasserbade zur Trockene verdunstet. Der Rückstand schmolz bei 70—90°. Durch wiederholtes Behandeln mit kaltem sehr verdünntem Ammoniak und mit kaltem Benzol wurde mehr als 1 *g* unveränderte Opiansäure entfernt. Die Lösung in Benzol gab beim Fällen mit Petroläther Fractionen vom Schmelzpunkte 90—94, 100—101 und 67—81°. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol konnte aus den niedrigschmelzenden Fractionen noch reiner ψ-Ester erhalten werden. Um einen Gehalt an dem normalen Ester nicht zu übersehen, wurde ein Theil der unreinen Fractionen in Methylalkohol gelöst, die Lösung in heisses Wasser gegossen und dann gekocht. Es krystallisirte jedoch nur Opiansäure aus. Die Anwendung des Schwefeldioxyds bewirkt somit nicht die Bildung des wahren Opiansäureesters, sondern erschwert nur die Darstellung des ψ-Esters.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Opiansäurechlorid, über welche ich demnächst berichten werde, erhält man unter Umständen ebenfalls reichlich den ψ-Ester.

Über die Eigenschaften des Opiansäuremethyl-ψ-Esters habe ich Folgendes beobachtet. Seine Löslichkeitsverhältnisse

sind denen des wahren Esters sehr ähnlich; doch scheint er im allgemeinen etwas schwerer löslich zu sein. Insbesondere die Löslichkeit in Methylalkohol, wie sie bei präparativen Arbeiten beobachtet wurde, ist merklich kleiner; 100 Theile lösen heiss etwa 15 Theile ψ-Ester oder etwas mehr, kalt ungefähr 3 Theile, während der wahre Ester erheblich löslicher ist (vielleicht zum Theil darum, weil die Lösungen übersättigt bleiben). Der ψ-Ester löst sich leicht in Äthylalkohol, Benzol, Eisessig, Essigäther und besonders (auch in der Kälte) in Chloroform und Aceton, schwerer in Äther (100 Theile lösen heiss etwa $1^1/_2$, kalt etwa 0·7 Theile) und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther. Seine Lösungen zeigen wenig Neigung, übersättigt zu bleiben; er krystallisirt also leichter aus, als sein Isomerer, ist aber demzufolge viel schwerer in grösseren, wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Auch nach absichtlicher Verunreinigung mit 10% Äthyl-ψ-Ester krystallisirt er aus Methylalkohol leicht und ziemlich rein aus.

In Wasser löst er sich in der Hitze nicht gar schwer; das Auskrystallisirende ist immer Opiansäure. In kalter Kalilauge löst er sich (wenigstens bei kurzem Schütteln) nicht; beim Erhitzen wird er zu Opiansäure verseift.

Die Krystallisationen des Esters sind gewöhnlich Nadeln (Prismen). Die Erzielung messbarer Krystalle machte grosse Schwierigkeiten. Langsames Verdunsten der ätherischen Lösung lieferte zwar sehr schöne Krystalle, centimeterlange, aber zu dünne und spröde Prismen. Chloroform gab beim Verdunsten dünne Rhomboide. Wenn man eine Lösung in Chloroform mit über 100° siedendem Ligroin versetzt, so dass die Lösung noch klar bleibt, und verdunsten lässt, so erhält man Aggregate von parallelgestellten Nadeln, welche die Form eines schiefen Prismas nachahmen. Dagegen wurden leidlich messbare, wenn auch unansehnliche Krystalle durch Verdunsten von Lösungen in Methylalkohol und Essigäther erhalten. Herr Dr. R. Köchlin hatte die Güte, sie in der mineralogisch-petrographischen Abtheilung des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums insbesondere auch im Hinblick auf die Frage zu untersuchen, ob sie mit den von Herrn Prof. v. Lang[1] gemessenen Krystallen des wahren

[1] Monatshefte für Chemie, **3**, 358 (1882).

Opiansäuremethylesters identisch sind. Er theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Die Substanz ist monosymmetrisch.

$$a:b:c = 0\cdot5714:1:0\cdot2792.$$

$$\beta = 87° \; 16\cdot5'$$

Beobachtete Formen: $b = (010)$, $m = (110)$, $d = (101)$, $c = (001)$.

Winkel: $bm = 60° \; 17'$, $dm = 65° \; 45'$, $cd = 25° \; 30'$.

Die Krystalle sind wasserklar, nach der Fläche *b* tafelförmig.

Die eine Auslöschungsrichtung bildet auf *b* mit der Verticalen einen Winkel von ca. 24°.

Meine Elemente lassen sich mit den v. Lang'schen in keiner Weise in Übereinstimmung bringen. Nur der Winkel $\beta$ ist ähnlich:

v. Lang 87° 54'
Köchlin 87° 16·5'

Von einer Identität kann also keine Rede sein.«

Der reine $\psi$-Ester schmilzt nach meinen Beobachtungen im Anschütz-Schultz'schen Apparat bei 103—103$^1/_2$°.

Unter einem Druck von 52 *mm* siedet er unzersetzt bei 238—239° (uncorr.). Das Thermometer und die Länge des herausragenden Fadens waren dieselben wie bei der Siedepunktsbestimmung des normalen Esters. Der $\psi$-Ester siedet also etwas höher. Das Destillat war rein weiss und erstarrte rasch. Beim Umkrystallisiren aus Benzol und Fällung der Mutterlauge mit Petroläther erwies es sich als homogen.

Die beiden Ester sind also zweifellos verschiedene Körper. Aus dem Umstande, dass beide in Dampfform ohne Zersetzung und Veränderung existenzfähig sind, geht weiter hervor, dass es sich nicht um einen Fall von eigentlicher physikalischer Isomerie (Dimorphie) handelt, sondern dass ihre Verschiedenheit in dem Bau der chemischen Moleküle begründet ist.

Dass die Ester aber beide die Formel $C_{11}H_{12}O_5$ haben und nicht etwa polymer sind, wurde durch die neuerliche Überprüfung der Zusammensetzung des $\psi$-Esters und die Bestimmung seines Moleculargewichtes sichergestellt.

0·2228 *g* Substanz gaben 0·4809 *g* $CO_2$ und 0·1078 *g* $H_2O$.

| | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{11}$ | 132·03 | 58·92% | 58·88% |
| $H_{12}$ | 12·04 | 5·37 | 5·39 |
| $O_5$ | 80·00 | | |
| | 224·07 | | |

0·2458 *g* Substanz in 15·002 *g* Phenol gelöst erniedrigten im Eykman'schen Depressimeter den Gefrierpunkt im Mittel um 0·61°. Setzt man die Constante für Phenol gleich 77, so ergibt sich das Moleculargewicht zu 204 (berechnet 224).

Verhalten gegen Wasser. 0·5006 *g* Substanz wurden in der gleichen Platinschale, die bei dem analogen Versuch mit dem normalen Ester verwendet worden war, mit 10 $cm^3$ Wasser übergossen, auf das in lebhaftem Sieden befindliche Wasserbad gesetzt und in der gleichen Zeit wie bei dem Versuch mit dem Isomeren (29 Minuten) zur Trockene verdampft, dann bei 100° getrocknet. Der Rückstand war ganz fest; der Gewichtsverlust betrug 0·0340 *g*. Bei neuerlichem Abdampfen mit 20 $cm^3$ Wasser nahm das Gewicht nur um 0·0003 *g* ab. Der gesammte Gewichtsverlust betrug 0·0343 *g* oder 6·85% (berechnet für $C_{11}H_{12}O_5 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + CH_4O$ 6·25%). Der Rückstand war reine Opiansäure (Schmelzpunkt 145—146°). Dass das Resultat etwas zu hoch ausfiel, dürfte von der Flüchtigkeit des unzersetzten Esters mit Wasserdämpfen herrühren, da anfangs ein angenehmer aromatischer Geruch bemerkbar war.

Der Unterschied im Verhalten der beiden Ester gegen Wasser ist in die Augen fallend.

Constitution des ψ-Esters. Für die Erklärung der Isomerie der Opiansäureester gibt es zwei Möglichkeiten, die Annahme einer geometrischen Isomerie und die einer Structurisomerie. Mit oder ohne Hilfe der jetzt sehr beliebten Atommodelle kann man sich geometrisch isomere Körper etwa von den Formeln

O=C—$OCH_3$ O C H $CH_3O$ $CH_3O$

und

$CH_3O$—C=O H C O $CH_3O$ $CH_3O$

vorstellen. Doch liegt kein Grund vor, eine derartige Isomerie anzunehmen, da gegenwärtig keine genügenden Beweise für die Existenzfähigkeit solcher Isomeren, beziehungsweise unter Zugrundelegung der van t'Hoff'schen Anschauungen für die Aufhebbarkeit der freien Drehung einfach gebundener Kohlenstoffatome und Festlegung bestimmter Gleichgewichtslagen vorliegen. Eine solche Annahme ist um so weniger nóthig, als die Erklärung der Isomerie der Opiansäureester auf Grund einer Structurverschiedenheit keine Schwierigkeit macht.

Liebermann[1] hat zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass die Opiansäure eine tautomere Substanz sei, die bisweilen entsprechend der Formel

$$C_6H_2(OCH_3)_2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CH(OH) \end{matrix} \right\rangle O$$

reagire. Ein dieser Formel entsprechendes Derivat ist die von Liebermann und Kleemann[2] dargestellte Acetylopiansäure. Analog wird dem Opiansäuremethyl-ψ-Ester die Formel

$$C_6H_2 \begin{cases} C \begin{matrix} OCH_3 \\ H \end{matrix} & (1) \\ \quad > O & \\ CO & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

zuzuschreiben sein. Der Umstand, dass Opiansäure und Methylalkohol glatt diesen Körper liefern, steht meiner Meinung nach mit der Aldehydformel der Opiansäure in bestem Einklang. Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich leicht mit zwei Molekülen Alkohol zu Acetalen. Doch gibt es auch eine für den vorliegenden Fall sehr bemerkenswerthe Ausnahme: das Chloral addirt nur ein Molekül Alkohol. Acetalbildung aus aromatischen Aldehyden mit Alkoholen ist nicht beobachtet worden; wohl aber addiren sie wie die Aldehyde der Fettreihe Essigsäureanhydrid. Es ist nun wahrscheinlich, dass die Möglichkeit der Bildung eines Lactonringes derartige Additionsreactionen sehr

---

[1] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, **19**, 765, 2288 (1886).

[2] Ebenda, **19**, 2287 (1886).

erleichtert. Hiernach würde die Opiansäure analog dem Chloral ein Molekül Alkohol addiren und das Zwischenproduct $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)—CH(OH)(OCH_3)$ sofort unter Wasserabspaltung in das Lacton übergehen. Das verschiedene Verhalten der beiden Ester gegen Wasser widerspricht den aufgestellten Formeln nicht.

Der ungünstige Einfluss des Schwefeldioxyds auf die Bildung des ψ-Esters erklärt sich ungezwungen durch die Bildung des Additionsproductes von Opiansäure und Schwefeldioxyd.[1]

Fasst man die Bildung der Acetylopiansäure in ähnlicher Weise auf (Anlagerung von Essigsäureanhydrid, Abspaltung von Essigsäure), so liegt gegenwärtig keine Beobachtung vor, welche dazu nöthigen würde, der freien Opiansäure unter Umständen die Lactonformel zuzuschreiben.

Für den homologen (aus Opiansäure und Äthylalkohol bereiteten) Äthyl-ψ-Ester ist bereits von G. Goldschmiedt und L. Egger[2] die der obigen entsprechende als tautomere Formel aufgestellt worden, und zwar wegen der Bildung des Tetramethoxydiphthalyls bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf diesen Körper. Dass freie Opiansäure und ihr Kalisalz mit Cyankalium nicht reagiren, würde mit der Aldehydformel der Säure gut übereinstimmen. Leider bietet aber die Reaction mit Cyankalium kein Mittel, um die Constitution der isomeren Ester mit Sicherheit festzustellen; denn Herr Prof. Goldschmiedt hatte die Güte, den Versuch auch mit einer kleinen Probe des von mir aus dem Silbersalz bereiteten Methylesters auszuführen und hat dabei ebenfalls die Bildung von Tetramethoxydiphthalyl in guter Ausbeute beobachtet.

---

Die Opiansäureäthylester, welche von Wöhler, Anderson und Prinz nach verschiedenen Methoden erhalten wurden, sind vermöge ihrer Eigenschaften mit dem von Liebermann und Kleemann durch Einwirkung von Äthylalkohol auf Opian-

[1] Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, 50, 10 (1844).

[2] Monatshefte für Chemie, 12, 63 (1891).

säure erhaltenen identisch und gehören daher zu den ψ-Estern. Die Darstellungsmethoden von Wöhler und Prinz (mittelst $SO_2$ und aus dem Chlorid) können, wie bereits erwähnt, auch in der Methylreihe ψ-Ester liefern. Anderson hat offenbar die Einwirkung von heissem Alkohol auf freie Opiansäure bei Gegenwart des für die Reaction gleichgiltigen Chlorkaliums beobachtet. Mit der Darstellung des wahren Opiansäureäthylesters bin ich beschäftigt.

---

Über die Versuche, die Constitution der isomeren Opiansäureester im Sinne der in dieser Mittheilung begründeten Formeln zu beweisen, werde ich später berichten. Ich bemerke vorläufig, dass die leichte Verseifbarkeit erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Die beiden Ester könnten zum Beispiel bei der Oxydation isomere saure Hemipinsäureester geben. Dass der normale Ester zu α-Hemipinmethylestersäure oxydirt werden kann, habe ich bereits früher gezeigt.[1] Bei der Oxydation der ψ-Ester dagegen ist bisher, einen Versuch ausgenommen, immer völlige Verseifung beobachtet worden. Nur einmal habe ich bei der Oxydation von 5·8 *g* ψ-Äthylester ungefähr 0·2 *g* des von mir[2] beschriebenen sauren Äthylesters der Hemipinsäure erhalten, was mit der angenommenen Constitution der beiden Ester in Einklang steht. Ich kann diesen einen Versuch nicht als einwurfsfreien Beweis ansehen, hoffe jedoch die experimentellen Schwierigkeiten überwinden zu können.

Vielleicht wird sich auch folgende Reaction zur Beurtheilung der Constitutionsfrage heranziehen lassen. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wirken nach Liebermann und Kleemann auf freie Opiansäure unter Bildung von Acetylopiansäure ein, während Opiansäure-(ψ-)Ester nicht reagirt. Ich habe nun gefunden, dass bei der Einwirkung der gleichen Reagentien auf den bei 82—84° schmelzenden Opiansäuremethylester eine geringe Menge Meconinessigsäure entsteht, welche aus freier Opiansäure nur durch Einwirkung von Malon-

[1] Monatshefte für Chemie, **3**, 360 (1882).
[2] Ebenda, **11**, 541 (1890).

säure dargestellt wurde; der grösste Theil des Esters blieb aber unangegriffen. Es wird noch zu prüfen sein, ob der ψ-Ester wirklich nicht einmal theilweise in Reaction tritt.

---

Es ist ersichtlich, dass der von mir durchgeführte Beweis für die benachbarte Stellung aller substituirenden Gruppen in der Opiansäure und Hemipinsäure[1] durch die Existenz isomerer Opiansäureester nicht berührt wird. Übrigens ist die unsymmetrische Formel der Hemipinsäure inzwischen auch noch durch die Darstellung eines zweiten Meconins aus Hemipinsäure[2] gestützt worden. Dagegen hängt die Richtigkeit der Formeln der beiden sauren Hemipinsäureester allerdings davon ab, ob dem aus dem Silbersalz entstehenden Opiansäureester die normale Esterformel zukommt.

---

Zur Erklärung jener Isomeriefälle bei Säuren, die vom Standpunkte der Structurchemie aus Schwierigkeiten machten, ist wiederholt die Annahme gemacht worden, dass einer der beiden Körper kein Carboxyl enthalte; ich erinnere nur an die Maleïnsäureformel von Anschütz. Es spricht nicht zu Gunsten einer derartigen Annahme, dass bei der Opiansäure zwar die entsprechenden Ester bekannt sind, dass aber beide dieselbe Säure liefern.

---

Es ist wahrscheinlich, dass sich ähnliche Isomerieverhältnisse auch bei den Estern anderer γ-Aldehydsäuren finden werden. Die Phthalaldehydsäure gibt nach Racine[3] wie die Opiansäure ein Acetylproduct und wird durch Kochen mit absolutem Alkohol esterificirt; derselbe Ester entsteht bei der Einwirkung von Alkohol auf ω-Bromphthalid. Auffällig ist, dass die Einwirkung von Jodalkylen auf das Silbersalz identische Ester liefern soll; ich vermuthe, dass bei letzterer Reaction

[1] Monatshefte für Chemie, **3**, 367 (1882).
[2] Salomon, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, **20**, 883 (1887).
[3] Liebig's Annalen der Chemie, **239**, 83 (1887).

infolge der Gegenwart freier Säure mindestens theilweise der $\psi$-Ester entstanden ist und dann, weil er leichter auskrystallisirt, allein isolirt worden ist.

Die Isomerie der Phenylformylessigester[1] dürfte wohl von anderer Art sein.

Man könnte vielleicht versucht sein, auf Grund der von v. Grote, Kehrer und Tollens[2] gegebenen Besprechung der physikalischen Eigenschaften der Lävulinsäureester auf ähnliche Isomerieverhältnisse zu schliessen, da der Methylester mit Alkohol und Schwefelsäure, der Äthyl- und Propylester aus dem Silbersalz und den entsprechenden Jodalkylen dargestellt wurden. Carbonylsauerstoff und an zwei Kohlenstoffatome gebundener Sauerstoff haben bekanntlich verschiedene Atomrefractionen; da nun normale Ester von Aldehyd- und Ketonsäuren zwei Carbonylsauerstoffe und einen »Äther«-Sauerstoff, die isomeren $\psi$-Ester (Oxylactonäther) aber einen Carbonylsauerstoff und zwei Äthersauerstoffe enthalten, müssen ihre Molecularrefractionen verschieden sein. Allein schon die Berechnung der Molecularrefractionen durch die genannten Forscher zeigt, dass die Unterschiede für jedes $CH_2$ (7·6 und 7·8) nahezu constant sind, so dass von einer »Anomalie« bei den Brechungsexponenten schwerlich gesprochen werden kann. Ich habe die Molecularrefractionen nach der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ neu berechnet. Die Zahlen von v. Grote, Kehrer und Tollens für $n$ beziehen sich auf die $D$-Linie und die Temperatur 15°. Die Dichten $d_4^{15}$ habe ich mit Berücksichtigung des Auftriebs in der Luft unter der Voraussetzung berechnet, dass sie sich zwischen 0 und 20° proportional der Temperatur ändern. Für $M$ wurden die ganzzahligen Atomgewichte benutzt. Ferner gebe ich die mit den Zahlen von Conrady[3] berechneten Werthe der Molecularrefractionen für normale und $\psi$-Ester.

---

[1] W. Wislicenus, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, **20**, 2932 (1887).

[2] Liebig's Annalen der Chemie, **206**, 223 (1881).

[3] Zeitschrift für phys. Chemie, **3**, 226 (1889).

| Substanz | $d_4^{15}$ | Molecularrefraction Gefunden | Berechnet für normale Ester | Pseudoester |
|---|---|---|---|---|
| Lävulinsäure-Methylester | 1·0545 | 31·47 | 31·86 | 31·26 |
| Lävulinsäure-Äthylester | 1·0184 | 36·03 | 36·38 | 35·77 |
| Lävulinsäure-Propylester | 0·9966 | 40·70 | 40·98 | 40·37 |

Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den für normale Ester berechneten Molecularrefractionen sind nicht unerheblich, aber wahrscheinlich zum Theil auf ungenaue Bestimmung der Brechungsexponenten, zum Theil auf die Fehlerhaftigkeit der berechneten Dichte zurückzuführen. Jedenfalls beweisen aber die constanten Differenzen für $CH_2$ (4·56 und 4·67), dass der Methylester nicht etwa eine andere Constitution hat als die aus dem Silbersalz dargestellten Homologen.

Die Untersuchung der Esterificirung der Aldehyd- und Ketonsäuren und die damit in Zusammenhang stehenden Acetylirungsversuche behalte ich mir vor.

# Über die Bildung von Cyanid beim Erhitzen stickstoffhältiger organischer Körper mit Zinkstaub

von

**Heinrich Aufschläger.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit manche Metallcyanide, welche bei höherer Temperatur beständig sind, bei Einwirkung sauerstoffabgebender Mittel in die betreffenden Cyanate übergehen, so muss man sich füglich wundern, dass der umgekehrte Process, die Reduction der Cyansäure, so wenig untersucht worden ist.

Zumal über die Verwendbarkeit eines in der organischen Chemie besonders gebräuchlichen Reductionsmittels, des Zinkstaubes, habe ich in der mir zur Verfügung stehenden Literatur keinerlei Angaben finden können.

Mit Rücksicht auf die grosse Feuerbeständigkeit des Cyanzinkes, auf welche schon vor mehr als 40 Jahren Rammelsberg[1] aufmerksam gemacht hat, schien die Anwendung des Zinkes für den genannten Zweck besonders geeignet.

Vorweg sei bemerkt, dass die Reduction der Cyansäure mittelst Zinkstaub im Sinne der Gleichung:

$$3\,Zn + 2\,HCNO = Zn(CN)_2 + 2\,ZnO + H_2$$

mit grosser Leichtigkeit gelingt, wenn man Cyanursäure oder eine andere cyansäurebildende Verbindung, wie Harnstoff etc., mit einem Überschusse von Zinkstaub bis zum beginnenden Glühen erhitzt.

[1] Annalen der Chemie, **64**, 300.

Auch Körper wie Propionitril und Oxamid bilden leicht Cyanzink, was ja sehr erklärlich ist.

Keinesfalls darf aber die Entstehung desselben als allgemeine Reaction auf stickstoffhältige organische Körper analog der Cyanidbildung beim Erhitzen mit Kalium aufgefasst werden, wie weiter unten gezeigt wird.

Neben Cyanzink erhält man auch etwas Zinkcyamid, was nicht auffallend erscheint, wenn man einerseits bedenkt, in welchen Zusammenhang durch Drechsel's schöne Arbeiten über das Cyanamid dieses mit der Cyansäure gebracht worden ist, und anderseits berücksichtigt, wie leicht Cyansäure und Cyanamid aus anderen Kohlensäureamiden entstehen.[1]

Die qualitativen Versuche wurden derart ausgeführt, dass man feste Körper mit Zinkstaub direct gemischt bis zum beginnenden Glühen in einem Rohre erhitzte, Flüssigkeiten aber in Dampfform über das ganz schwach roth glühende Metallpulver leitete. Nach dem Erkalten wurde der Zinkstaub mit Natronlauge ausgezogen und mittelst Eisenvitriol u. s. w. auf Cyan untersucht.

Bisher wurden folgende Körper mit positivem Erfolge geprüft:

Guanidin (-carbonat),
Biguanid (-sulfat),
Methylbiguanid (-sulfat, saures),
Kreatin,
Kaliumcyanat,
Cyanursäure,

die Rhodanide von Ammonium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Zink und Silber,

Sulfocyanaethyl,
Harnstoff,
Methylharnstoff,
symm. Dimethylharnstoff (-nitrat),
Aethylharnstoff,
Acetylharnstoff,
Thiosinnamindijodür,

[1] Emich, Monatshefte für Chemie, **10**, 321.

Harnsäure,
Oxamid,
Dicyandiamid,
Melamin,
Propionitril,
Phenylbiguanid (-chlorhydrat),
Phenylguanylthioharnstoff,
Phenylharnstoff,
Benzamid,
Benzonitril,
Theobromin,
Caffeïn,
Albumin,
Blutfibrin,
Kleber,
Caseïn,
Horngewebe,
Hausenblase,
Pepton.

Dagegen gaben kein oder nur eine Spur von Cyanzink:

Acetamid,
Asparagin,
Nitrobenzol,
Dinitrobenzol,
Nitrotoluol, flüssiges,
» festes,
Dinitrotoluol,
Nitronaphtalin,
Anilinsulfat,
Metanitranilin,
Paranitranilin,
symm. Ditolylharnstoff,
α-Naphtylamin,
Orthonitrozimmtsäure,
Nitrosalicylsäure,
Indigo,
Cinchonin,

Chinolin,
Phenylhydrazin (-chlorhydrat),
Azobenzol.

Um eine Vorstellung über die Ausbeute an Cyanid, resp. an Cyanwasserstoffsäure zu erhalten, wurden folgende quantitative Versuche angestellt:

### I. Harnstoff.

3 *g* Harnstoff wurden mit der zehnfachen Menge von Zinkstaub in einer schwer schmelzbaren Glasröhre allmälig im Verbrennungsofen bis zum eben beginnenden Glühen erhitzt, die gebildeten Gase in verdünnter Natronlauge, bei späteren Versuchen in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen und die Blausäure als Cyansilber, respective Silber bestimmt. In einem Theile des Glührückstandes, der 64·9 *g* wog, wurde der Cyanzinkgehalt folgendermassen ermittelt: Man löste 4 *g* davon in sehr verdünnter Salpetersäure unter guter Abkühlung und grosser Vorsicht, so dass kein Cyanwasserstoff entweichen konnte, filtrirte, fällte die saure Lösung mit Silbernitrat und erhielt nach dem Glühen des Niederschlages 0·1742 *g* Silber. Das Filtrat vom Cyansilberniederschlage schied nach dem Übersättigen mit Ammoniak eine ganz kleine Menge von gelbem Cyanamidsilber aus. Ebenso wurde mit der der Röhre noch anhaftenden Masse verfahren

Man erhielt im Ganzen:

*a)* aus der Vorlage . . . . . . . . . . . . . . . . 0·3537 *g Ag*
*b)* aus 64·9 *g* Rohrinhalt . . . . . . . . . . . . . 2·8264 » »
*c)* aus der der Röhre anhaftenden Masse 0·0752 » »

Zusammen 3·2552 *g Ag*

In einem zweiten Falle, wobei auch 3 *g* Harnstoff angewandt wurden, erhielt man:

*a)* aus der Vorlage . . . . . . . . . 0·4732 *g Ag*
*b)* aus dem Glührückstande. . 3·0382 » »
*c)* aus der anhaftenden Masse 0·0612 » »

Zusammen 3·5726 *g Ag*

Schliesslich in einem dritten Versuche:

| | |
|---|---|
| *a)* aus der Vorlage ........... | 0·5517 *g Ag* |
| *b)* aus dem Glührückstand ..... | 4·0371 » » |
| *c)* aus der anhaftenden Masse .. | 0·1012 » » |
| Zusammen | 4·6900 *g Ag* |

Die Einwirkung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,CO\left<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + 3\,Zn = Zn\,(CN)_2 + 2\,ZnO + 2\,NH_3 + H_2.$$

Nach derselben müssten 45·0% HCN resp. 43·3% CN vom Gewichte des Harnstoffes entstehen; man erhielt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| im 1. Versuch | 27·2% HCN | resp. | 26·2% CN | |
| » 2. » | 29·8 » » | » | 28·7 » » | |
| » 3. » | 39·2 » » | » | 37·7 » » | , |

daher in allen Fällen weit über 50% der theoretischen Ausbeute.

Die Bildung von Ammoniak wurde qualitativ nachgewiesen und bei einem speciellen Versuche 13·5% davon gefunden; theoretisch müssten 28·3% entstehen.

### II. Phenylharnstoff.

Es wurde mit 4 *g* Phenylharnstoff wie bei Harnstoff angegeben verfahren, als Vorlage dienten zwei kleine Kölbchen; das erste stand in Wasser von 30°C und war leer, das zweite hatte man mit ammoniakalischer Silberlösung beschickt. Von einer Bestimmung der übergegangenen Blausäure musste im ersten Versuche leider, da sich im zweiten Kölbchen ein tiefbrauner schmieriger Niederschlag abschied, Abstand genommen werden.

Die aus dem Rohr gebrachte Masse wog 47·15 *g*; man erhielt aus 4 *g* derselben 0·1102 *g Ag*; daher sind im Ganzen (einschliesslich der 0·0117 *g Ag*, welche der dem Rohr anhaftenden Masse entsprachen) 1·31068 *g Ag* gefunden worden.

In einem zweiten Falle fand man bei Anwendung von 4 *g* Phenylharnstoff folgende Zahlen:

*a)* auf 44·4 *g* der Masse... 1·1677 *g Ag*
*b)* aus der Vorlage.......0·0677 » »
*c)* aus dem Rohrrückstand 0·0107 » »

Im Ganzen 1·2461 *g Ag*.

Die Reaction erfolgt jedenfalls nach der Gleichung:

$$2\,CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 3\,Zn = Zn(CN)_2 + 2\,ZnO + 2\,C_6H_5\,NH_2 + H_2;$$

dieselbe verlangt: 19·9% HCN resp. 19·2% CN. Man erhielt:

im ersten Falle 8·2% HCN resp. 7·9% CN,
» zweiten » 7·8% HCN » 7.5% CN,

also an 40% der theoretischen Ausbeute.

Das Anilin wurde bei einem speciellen Versuch durch qualitative Reactionen und durch Bestimmung des Siedepunktes als solches indentificirt.

### III. Cyanursäure.

Es wurden zwei quantitative Versuche mit je 3 *g* der Substanz genau wie bei Harnstoff angestellt; dabei wurden erhalten:

*A.* beim ersten Versuch:

*a)* aus dem Glührückstand....... 4·0443 *g Ag*
*b)* aus der Vorlage ... ......... 0·0847 » »
*c)* aus dem Rohrrückstand....... 0·0072 » »

Zusammen 4·1362 *g Ag*

*B.* beim zweiten Versuche:

*a)* aus dem Glührückstand 2·849 *g Ag*
*b)* aus der Vorlage ...... 0·137 » »
*c)* aus dem Rohrrückstand. 0·014 » »

Zusammen 3·000 *g Ag*

Die Reaction lässt sich möglicherweise so erklären, dass man annimmt, es entstünde zuerst Blausäure und, durch Einwirkung derselben auf Zinkoxyd, Cyanzink; damit stimmt auch die Thatsache, dass sich Cyanwasserstoff in der Vorlage fand. Darnach würden die folgenden zwei Phasen zu unterscheiden sein:

$$1)\ (HCNO)_3 + 3Zn = 3ZnO + 3HCN$$
$$2)\ 2(HCN) + ZnO = Zn(CN)_2 + H_2O.$$

Dabei müssten theoretisch entstehen:

62·8% HCN resp. 60·5% CN;

man erhielt:

im ersten Falle 34·6% HCN resp. 33·3% CN,
» zweiten » 25·1% HCN » 24·2% CN,

daher durchschnittlich bei 50% der theoretischen Ausbeute.

In sämmtlichen Fällen war somit die Ausbeute eine so gute, wie sie bei derlei pyrogenen Reactionen nur immer erwartet werden kann.

Dass der symmetrische Ditolylharnstoff kein Zinkcyanid bildet, während solches aus dem gewöhnlichen und dem symmetrischen Dimethylharnstoff entsteht, zeigt, dass der Stickstoff in den aromatisch-substituirten Amidogruppen zur Cyanbildung weniger geeignet ist wie der in den einfachen oder in den fettsubstituirten; sollte Cyanzink entstehen, so müsste neben dem auftretenden Amine ein Kohlenwasserstoff gebildet werden, z. B.:

$$2\,CO\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_4.CH_3\\NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}\right. + 4\,Zn + H_2O =$$
$$= Zn(CN)_2 + 3ZnO + 2C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right. + 2\,C_6H_5.CH_3,$$

was nicht der Fall ist.

Das geschilderte Verhalten des Zinkstaubes zu stickstoffhältigenKörpern aus beinahe allen wichtigen Gruppen von organischen Verbindungen lässt sich somit als eine specielle Reaction auf alle Amide der Kohlensäure, auf Harnsäure und ihre Abkömmlinge, sowie auf Eiweisssubstanzen und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen definiren.

Es dürfte auch Aufklärung über eine von Edmund Jensch[1] veröffentlichte Beobachtung verschaffen. Derselbe findet nämlich, dass der Zinkstaub der Allongen Spuren von Zinkcyanid enthält, über dessen Herkunft er sich keine Rechenschaft geben kann; dieser Cyangehalt ist wahrscheinlich auf die Gegenwart zufällig in die Allongen gelangter, stickstoffhältiger organischer Körper zurückzuführen.

---

[1] B. B. 1891 Nr. 15 Ref. Z. f. ang. Ch. 1891, 201—202.

## VIII. SITZUNG VOM 17. MÄRZ 1892.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen«, von Dr. F. Blau.
2. »Zur Kenntniss der, aus Berberin entstehenden Pyridincarbonsäuren«, von Herrn Richard Mayer.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Zur Wärmeausdehnung des Wassers«, von P. Carl Puschl, Stiftscapitula. in Seitenstetten.
2. Eine Mittheilung von Dr. Theodor Gross in Berlin, betitelt: »Kurzer Bericht über die chemische Zerlegbarkeit des Schwefe's durch Elektrolyse«.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Prof. Dr. Richard Godeffroy in Wien vor, welches die Aufschrift führt: »Zur Constitution der Kohlenhydrate«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit, betitelt: »Über eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen infolge Verwendung von Gasflammen.«

# Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen

von

Dr. Fritz Blau.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die Dumas'sche Methode der Stickstoffbestimmung leidet an einigen empfindlichen Mängeln; als solche sind zu bezeichnen:

1. Der Stickstoffgehalt wird um $^1/_4 - ^1/_2 \%$ zu hoch gefunden. Der Grund liegt an der Unmöglichkeit, die Luft aus dem pulverigen Kupferoxyd völlig auszutreiben.

Von verschiedenen Forschern wurde der unvermeidliche Fehler zu circa 0·6—0·9 $cm^3$ angegeben. (Ich erhielt bei mehreren mit stickstofffreien Substanzen ausgeführten Blindversuchen immer circa 1 $cm^3$ durch Kalilauge unabsorbirbares Gas.)

Verschiedene Versuche, die im Laufe der Zeit angestellt wurden, um den durch das pulverige Kupferoxyd verursachten Fehler zu eliminiren, haben den Zweck nur zum kleinsten Theil erreicht.

2. Flüssigkeiten sind nach dem Dumas'schen Verfahren nur sehr unbequem und flüchtige Körper überhaupt kaum zu analysiren.

3. Das frische Füllen eines Rohres für jede Analyse, das Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd ist eine immerhin zeitraubende Operation.

Mein Verfahren, welches einerseits durch Umgehung des feinpulverigen Kupferoxyds die erwähnte Ungenauigkeit der Analysen verhütet, anderseits den Vortheil hat, dass auch

flüchtige und flüssige Substanzen verbrannt werden können, und dass dasselbe Rohr nach Absolvirung einer Analyse sofort zu einer nächsten vorbereitet ist, ist im Wesen das folgende:

Die im Schiffchen befindliche Substanz wird im beiderseits offenen Rohre im Kohlensäurestrom verkohlt, die Dämpfe werden durch grobes Kupferoxyd, die restirende Kohle im stickstofffreien Sauerstoffstrom verbrannt und der überschüssige Sauerstoff im Rohr selbst durch glühendes Kupfer absorbirt, schliesslich der Stickstoff, der sich noch im vorderen Theil des Rohres befinden mag, durch Kohlensäure ins Messrohr gespült.

Der dazu nöthige Apparat wird durch das folgende Schema veranschaulicht.

Er besteht aus dem Verbrennungsrohr *AB* und dem Gasentwicklungsapparat.

Ersteres enthält, wie aus der Zeichnung ersichtlich, grobkörniges Kupferoxyd, Kupfer (aus Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt), wieder Kupferoxyd, schliesslich den zur Aufnahme des Schiffchens bestimmten leeren Raum. Beider-

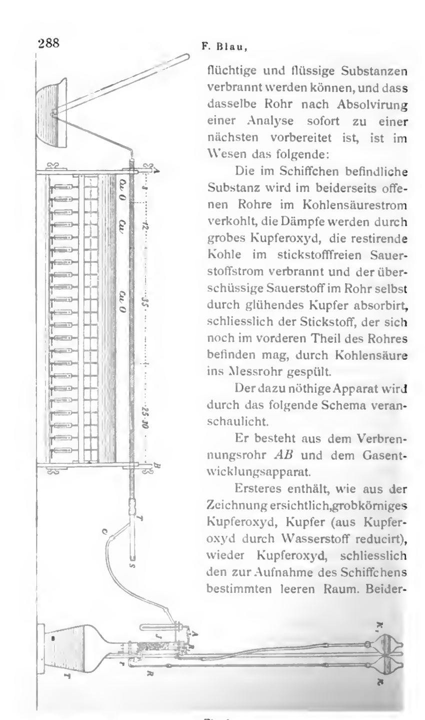



Fig. 1.

seits ragt es 8 *cm* aus dem Ofen hervor. An das hintere Ende ist das T-Stück *T* mittelst übergezogenen Kautschukschlauchs befestigt. Der horizontale Schenkel ist 12 *cm* lang und besitzt 10 *cm* vom hinteren (dem Gasentwicklungsapparat zugekehrten) Ende einen Ansatz *c*, der zur Zuführung des Gasstromes dient.

Der Apparat, welcher luftfreie Kohlensäure und stickstofffreien Sauerstoff zu liefern hat, ist folgendermassen zusammengesetzt.

In dem Hals der Flasche (oder des nicht zu dünnwandigen Kolbens) *F* von $^3/_4$—$1^1/_2$ *l* Inhalt, die zu $^2/_3$ mit verdünnter Schwefelsäure spec. Gew. 1·4 (50%) gefüllt ist, sitzt ein doppelt gebohrter Kautschuk, durch dessen eine Bohrung das Rohr *R* geht; dieses ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, gebogen und an einer Stelle zu einer Kugel von ungefähr 1·5 $cm^3$ Inhalt aufgeblasen. Es wird am besten aus einem starkwandigen Rohr von $1^1/_2$—2 *mm* Lumen hergestellt.[1]

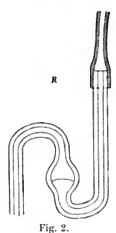


Fig. 2.

In der Kugel befindet sich Quecksilber ($^1/_2$ $cm^3$). Das obere Ende von *R* ist durch einen Kautschukschlauch mit dem Hahntrichter *K* von 100—150 $cm^3$ Inhalt verbunden. Dieser ist so hoch befestigt, dass die Höhe der Kugel ungefähr 60—70 *cm* über dem Niveau des Flaschenhalses sich befindet.

In der zweiten Bohrung des Kautschuks sitzt der Vorstoss *V*, dessen verengter Theil dicht unter dem Stoppel abgeschnitten ist. (Länge 10—12, Durchmesser $2^1/_2$—3 *cm*). Er ist mit Stücken von Kaliumbichromat von Erbsen- bis Bohnengrösse gefüllt und trägt seinerseits einen doppelt gebohrten Kautschuk, durch dessen eine Öffnung *R'* gesteckt ist ein Rohr von gleicher Beschaffenheit wie *R* und ebenfalls mit Schlauch und Hahn-

[1] Auch ein Rohr von grösserem Lumen kann verwendet werden, dann aber muss der Theil des Rohres *R*, der in der Skizze mit *r* bezeichnet ist, auf circa 2 *mm* Lumen gebracht werden.

trichter versehen, und durch dessen zweite ein Abzugrohr führt, das durch mit Quetschhahn *Q* verschliessbaren Kautschukschlauch mit dem Indicator *I*, welcher ein wenig Wasser enthält, verbunden ist.

Die reine Kohlensäure wird durch Eintropfen einer sehr concentrirten Lösung von Pottasche vom spec. Gew. 1·45—1·5 in die Flasche, welche zu $^2/_3$ mit Schwefelsäure von schon angegebener Concentration gefüllt ist, erzeugt.

Man lässt erst das Rohr *R* sich ganz füllen und dann rasch tropfen, stellt den Quetschhahn *Q* so ein, dass der Gasstrom irgend eine gewünschte Geschwindigkeit hat und lässt circa 50—100 $cm^3$ Pottaschelösung einfliessen. Das Gas streicht über das Kaliumbichromat, das sich in *V* befindet und durch den Indicator. Dieses Quantum Lösung im Laufe einer Viertel- bis halben Stunde eingetropft, erzeugt so viel Kohlensäure, dass der Apparat völlig ausgewaschen und die nun folgende Kohlensäure praktisch luftfrei ist.

20 $cm^3$ einer Pottaschelösung vom spec. Gew. 1·5 entwickeln ungefähr $2^1/_2$ *l* Kohlensäure (ein Quantum, das während einer Verbrennung kaum in Anspruch genommen wird) und diese Menge über Kalilauge aufgefangen hinterlässt einen unabsorbirbaren Rückstand von 0·07—0·1 $cm^3$, also völlig zu vernachlässigen.

Die Pottaschelösung braucht nicht ausgekocht zu werden, da dieselbe ausserordentlich viel weniger Luft absorbirt, als das gleiche Volumen Wasser und da ausserdem nur sehr wenig verbraucht wird.

Eine verdünntere Lösung spec. Gew. 1·1—1·15 könnte unausgekocht nicht verwendet werden, denn ein gleiches Quantum Kohlensäure aus dieser erzeugt enthält mehr als fünfmal so viel Luft, und zwar einerseits wegen des bedeutend grösseren Absorptionscoëfficienten derselben, anderseits wegen des grösseren Verbrauches an Flüssigkeit.[1]

Wird der Quetschhahn *Q* rasch geschlossen, und es fällt noch nachträglich ein Tropfen Kaliumcarbonatlösung in die Schwefelsäure, so könnte der steigende Druck die Flüssigkeits-

[1] Aus demselben Grunde lässt sich eine Lösung von $Na_2CO_3$ statt $K_2CO_3$ nicht gut verwenden.

säule überwinden und so den Apparat ausser Function setzen; dies wird durch das Rohr *R* verhindert, denn sofort, nachdem der Druck in der Flasche grösser geworden ist als der der Flüssigkeitssäule, wird das Quecksilber aus der Kugel in das enge Rohr getrieben, so dass der Druck der Flüssigkeitssäule ebenfalls erhöht wird.

Infolge dieser Einrichtung kann mittelst des Quetschhahns *Q* der Gasstrom genau so regulirt werden, wie bei einem Gasometer und ohne jede Möglichkeit einer Störung.

Der Sauerstoff wird durch Auftropfen von käuflichem 3—5%igen Wasserstoffsuperoxyd, das vorher mit 15% Schwefelsäure angesäuert wurde, auf die Kaliumbichromatkrystalle, die den Vorstoss *V* erfüllen, erzeugt. Die Flüssigkeit sickert durch die Krystalle und rinnt völlig ausgenützt und durch einen Überschuss von Chromsäure schmutzigbraun gefärbt, in die Flasche *F* ab.

Der Sauerstoff enthält natürlich Kohlensäure beigemischt und auch Aldehyddämpfe, da das käufliche Wasserstoffsuperoxyd meist Alkohol enthält, doch sind diese Verunreinigungen völlig bedeutungslos.

Das Rohr *R'* ist wie *R* eingerichtet; die Regulirung des Sauerstoffstromes kann daher mit derselben Präcision vor sich gehen (durch blosses Einstellen von *Q*), wie die des Kohlensäurestromes.

Da für eine Verbrennung bis 60 $cm^3$ [1] der Wasserstoffsuperoxydlösung verbraucht werden können, so wäre natürlich der Luftgehalt sehr störend, wenn die Flüssigkeit gesättigt wäre. Dies ist aber nicht der Fall, da durch die beständige langsame Zersetzung sich constant Sauerstoff in der Flüssigkeit entwickelt. Die verhältnissmässig geringe Menge gelösten Stickstoffes lässt sich leicht entfernen, indem man in den Hahntrichter, bevor der Sauerstoff noch gebraucht wird, bei geschlossenem Hahn kleine Krystalle von Kaliumbichromat einwirft, oder ein Stück Mangansuperoxyd, an einem Draht befestigt, zeitweise einführt.

---

[1] Selten werden mehr als 25 $cm^3$ verbraucht, nur wenn man bei sehr stickstoffarmen Substanzen dennoch ein grösseres Gasvolum zur Messung bringen will, wird man hieweilen gezwungen sein, so viel Substanz in Anwendung zu bringen, dass ein so bedeutendes Quantum Sauerstoff nöthig ist.

**Ausführung der Analyse.**

Einige Zeit vorher wird der Apparat gefüllt. Die beiden Scheidetrichter und Ablaufröhren am bequemsten durch rasches Durchfliessenlassen der Flüssigkeiten, ehe noch die Stoppeln eingesetzt wurden; die ablaufende Flüssigkeit wird wieder in die Trichter gefüllt.

Sind die Röhren ganz mit $K_2CO_3$-Lösung, respective Wasserstoffsuperoxyd erfüllt, so werden die Kautschukstoppeln eingesetzt und bei völlig geöffnetem Hahn des Trichters *K* Pottaschelösung eingetropft, während durch *Q* regulirt wird. Wenn circa 50 *cm*³ eingeflossen sind, verbindet man den Indicator *I* mit dem Ansatz des Verbrennungsrohres *C* und lässt einen raschen Strom passiren, der das Quecksilber der pneumatischen Wanne durchbricht. Von Zeit zu Zeit wird der Stoppel *S* ein wenig gelüftet, damit auch aus dem hintersten Theil des Rohres die Luft völlig verdrängt werde.

Man erhitzt nun den vorderen Theil des Verbrennungsrohres, während der leere hintere Theil durch einen Asbestschirm geschützt ist und ein mässiger $CO_2$-Strom beständig das Rohr durchstreicht.

Ist das Rohr in vollem Glühen, so wird zunächst geprüft, ob alle Luft verdrängt ist; wenn dies der Fall, so lässt man den Kohlensäurestrom sehr stark gehen, entfernt den Stoppel *S* und biegt das Ansatzrohr *T* ein wenig nach oben. Die Kohlensäure entweicht nun selbstverständlich statt durch das Quecksilber der Wanne, bei *s*; nun führt man das mit Substanz beschickte Schiffchen ein, zunächst in den 10 *cm* langen Raum zwischen dem hinteren Ende von *T* und *C*, lässt es 10—30 Secunden dort verweilen, um es mit Kohlensäure zu füllen, schiebt es dann tiefer ein in den dazu bestimmten Theil des Verbrennungsrohres, setzt den Stoppel *S* erst lose ein, so dass hier noch Gas entweichen kann, dann fest, während dessen man den Kohlensäurestrom mittelst *Q* wieder schwächt, so dass 2—3 Blasen per Secunde den Indicator passiren.

Durch diese Manipulation ist ein Eindringen von Luft in das schon von früher her mit Kohlensäure gefüllte Rohr ausgeschlossen. Die Verbrennung kann sofort beginnen.

Sie wird wie gewöhnlich ausgeführt, wobei die Regulirbarkeit des Kohlensäurestromes gegenüber der bisher usuellen Entwicklung der Kohlensäure im Rohr selbst aus Natriumbicarbonat oder Magnesit etc. einen bedeutenden Vortheil bietet. Ist alles verkohlt und die Kohle zum Glühen erhitzt, so wird der Hahn des Trichters $K$, der die Kaliumcarbonatlösung enthält, geschlossen, der von $K'$ geöffnet (wie schon früher erwähnt, wird das Wasserstoffsuperoxyd der Kugel $K'$ schon vorher von Stickstoff befreit), in dem sich sofort entwickelnden Sauerstoff die Kohle verbrannt und das von den Verbrennungsgasen reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt.

Dass dies geschehen, zeigt der nunmehr etwas rascher gewordene Gang der Gasblasen durch das Quecksilber der Wanne an. Der Sauerstoffstrom wird jetzt abgestellt und durch einen ganz gelinden, erst später ein wenig rascheren Kohlensäurestrom aller Stickstoff ins Messrohr geführt.

Das vorgelegte Kupfer[1] wirkt so ausgezeichnet absorbirend auf den Sauerstoff, dass nur auf eine ganz kurze Strecke im hintern Theil Schwärzung eintritt, der weitaus grösste Theil aber blank bleibt und für eine ganze Reihe von Analysen (bis zu 15 wurden mit demselben Kupfer ausgeführt) tauglich bleibt.

Der Vorgang, dessen Beschreibung sich wohl etwas complicirt ausnehmen mag, ist in der Ausführung ganz ausserordentlich einfach. Eine Analyse erfordert circa $^3/_4$ Stunden; nach dem Abkühlen des leeren Theiles des Verbrennungsrohres kann das Schiffchen in derselben Weise wieder entfernt werden, wie es eingeführt wurde, ohne dass Luft ins Rohr eintritt, und sofort zu einer zweiten Analyse geschritten werden, und zwar mit Hilfe desselben Gasentwicklungsapparates, dessen Füllung für 4—6 Bestimmungen ausreicht.

Es steht nichts im Wege die Dimensionen des Gasentwicklers, so zu wählen, dass derselbe auch für eine noch grössere Zahl von Analysen genügt.

Einige Analysen stickstofffreier Substanzen sollten mich den unvermeidlichen Fehler kennen lehren.

---

[1] Es ist unbedingt nöthig, aus grobem Kupferoxyd reducirtes Kupfer anzuwenden.





Ich erhielt an durch Kalilauge nicht absorbirbarem Gas: aus 0·25 *g* Rohrzucker 0·15 $cm^3$, aus 0·3 *g* Rohrzucker 0·2 $cm^3$; aus 0·2 *g* Gerbsäure 0·12 $cm^3$.

Der Fehler ist also circa fünfmal kleiner, als bei dem ursprünglichen Dumas'schen Verfahren und völlig ohne Bedeutung.

Bei den in Folgendem verzeichneten Beleganalysen, die mit Substanzen der verschiedensten Körperclassen ausgeführt wurden, soll mit *S* das Gewicht der Substanz, mit *V* das Volumen feuchten Stickstoffes, mit *B* der auf 0° reducirte Barometerstand und mit *t* die Temperatur bezeichnet werden.

| | *S* in Grammen | *V* in Cubikcentimetern | *t* in Celsiusgraden | *B* in Millimetern |
|---|---|---|---|---|
| 1. Harnsäure | 0·1189 | 36·2 | 21·5 | 736 |
| 2. Strychnin | 0·3377 | 25·7 | 23 | 737 |
| 3. *m*-Dinitrobenzol | 0·1990 | 29·8 | 21 | 744·5 |
| 4. Picolinsäure | 0·2355 | 23·7 | 20 | 749 |
| 5. Harnstoff | 0·0903 | 37·5 | 21 | 749 |
| 6. Acetanilid | 0·2085 | 19·4 | 23 | 748 |
| 7. Morphin | 0·3152 | 14·0 | 23 | 742 |
| 8. Cinchonin | 0·2338 | 20·2 | 21 | 740 |
| 9. Antipyrin | 0·1816 | 25·3 | 24 | 740 |
| 10. Alanin | 0·1954 | 27·9 | 22 | 740 |
| 11. Pyridin | 0·1504 | 24·2 | 23 | 741 |
| 12. Chinolin | 0·2707 | 26·0 | 20·5 | 747 |

Daraus Stickstoff in 100 Theilen Substanz:

| | | Berechnet für |
|---|---|---|
| 1. Gefunden | 33·35 | $C_5H_4N_4O_3$ ........... 33·40 |
| 2. » | 8·31 | $C_{21}H_{22}N_2O_2$ .......... 8·41 |
| 3. » | 16·65 | $C_6H_4N_2O_4$ ........... 16·77 |
| 4. » | 11·34 | $C_6H_5NO_2$ ........... 11·41 |
| 5. » | 46·56 | $CH_4N_2O$ ............ 46·74 |
| 6. » | 10·31 | $C_8H_9NO$ ............ 10·40 |
| 7. » | 4·88 | $(C_{17}H_{19}NO_3+H_2O)$ .... 4·63 |
| 8. » | 9·57 | $C_{19}H_{22}N_2O$ ........... 9·42 |
| 9. » | 15·19 | $C_{11}H_{12}N_2O$ .......... 14·93 |

| | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|
| 10. Gefunden | 15·73 | $C_3H_7NO_2$ | 15·77 |
| 11. » | 17·66 | $C_3H_3N$ | 17·77 |
| 12. » | 10·77 | $C_8H_7N$ | 10·88 |

Wie aus diesen Belegen hervorgeht, lässt die Genauigkeit meiner Modification des Dumas'schen Verfahrens nichts zu wünschen übrig.

Besonders wichtig erscheint die Anwendbarkeit auf flüchtige Substanzen, die, wenn sie nicht allzuniedrig sieden (Siedepunkt über 100°), im offenen Glasröhrchen, das mittelst eines ziemlich anschliessenden mit Wulst versehenen Glasstabes verschlossen ist, gewogen werden.

Je nach der Flüchtigkeit wird der Glasstoppel beim Einführen ins Verbrennungsrohr darin gelassen oder herausgenommen; in ersterem Falle ist selbstverständlich $^4/_5$ des von der Substanz nicht eingenommenen Raumes von der gefundenen Stickstoffmenge abzuziehen.

(Diese Correctur macht, wenn das Röhrchen im Verhältniss zur Flüssigkeitsmenge nicht allzugross gewählt wurde, im Ganzen 0·2—0·5 $cm^3$ aus, kann also ganz roh bestimmt werden.)

Genau dieselbe Schiffchenverschiebungseinrichtung, die ich seinerzeit für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen beschrieben habe,[1] lässt sich für das beschriebene Stickstoffbestimmungsverfahren ebenfalls mit Erfolg anwenden.

---

[1] Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren. Monatshefte für Chemie, Wien 1889, S. 276.

# Über eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen in Folge Verwendung von Gasflammen

von

**Ad. Lieben.**

Vor einiger Zeit bin ich in den Fall gekommen, eine flüchtige organische Säure (Ameisensäure) in der Weise quantitativ zu bestimmen, dass ich sie durch Phosphorsäure frei machte und mit Wasserdampf abdestillirte. Wenn nichts verloren gehen soll, ist es nothwendig die Destillation ziemlich lang fortzusetzen, wodurch eine beträchtliche Menge (es waren etwa 5 Liter) Destillat erhalten wird. Dies Destillat wurde durch Schütteln mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und bei Gegenwart von etwas überschüssigem kohlensauren Kalk in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Dann wurde in Wasser gelöst vom unlöslichen kohlensauren Kalk abfiltrirt, das Filtrat in einer kleinen Platinschale abermals zur Trockne gedampft und der Rückstand nach Trocknen bei 110° gewogen. Eine an einem Theil des erhaltenen Salzes durch Überführung in Calciumsulfat ausgeführte Calciumbestimmung stimmte genau für ameisensaures Calcium. Dennoch war das Salz nicht ganz rein, denn als ich eine Partie davon in Wasser löste, blieb eine kleine Menge eines schwerlöslichen Salzes zurück, das ich als Calciumsulfat erkannte.

In der Meinung, dass es sich hier um eine Verunreinigung mit Schwefelsäure handle, welche im Laufe der langen Reihe von Operationen, die mit dem Abdestilliren und Bestimmen der Ameisensäure abschloss, hineingekommen war, wiederholte ich die Bestimmung der Ameisensäure mit der kleinen Abänderung zum Absättigen der Säure kohlensauren Baryt statt Calcium-

carbonat zu verwenden. In dieser Weise glaubte ich sicher reines ameisensaures Baryum auch dann zu erhalten, wenn etwa Spuren von Schwefelsäure in dem die flüchtige Säure enthaltenden wässerigen Destillat als Verunreinigung vorhanden wären. Zu meiner Überraschung stellte sich jedoch beim Auflösen des schliesslich erhaltenen und gewogenen ameisensauren Baryums heraus, dass auch dieses Salz mit Baryumsulfat (wenn auch nur in kleiner Menge) verunreinigt war. Als ich dann den überschüssigen kohlensauren Baryt untersuchte, von dem ich den ameisensauren Baryt nach Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser abfiltrirt hatte, zeigte sich, dass derselbe erhebliche Mengen von Baryumsulfat beigemengt enthielt.

Ich verfolgte nun, um mir Rechenschaft von dem räthselhaften Auftreten der Schwefelsäure zu geben, Schritt für Schritt die ganze Reihe von Operationen, die ich ausgeführt hatte und fand, dass alle angewandten Materialien frei von Schwefelsäure waren, dass auch das ameisensäurehältige wässerige Destillat, das ich früher, da es sich um quantitative Operationen handelte, nicht hatte prüfen können, in der That frei von Schwefelsäure war, und dass also die Schwefelsäure schlechterdings erst beim Absättigen des saueren Destillates mit Calcium- oder Baryumcarbonat und dem darauf folgenden Eindampfen auf dem Wasserbade hineingekommen sein konnte. Das für die Operation verwendete Baryumcarbonat löste sich völlig klar in Salzsäure auf und enthielt also kein beigemengtes Baryumsulfat.

Da mit der abdampfenden Lösung von ameisensaurem Salz kein Agens in Berührung kam als Luft, so konnte auch die Schwefelsäure nur durch die Luft zugeführt worden sein.

Die Luft des Laboratoriumsraumes, in dem ich arbeitete, war frei von Schwefelsäuredämpfen, wovon ich mich zum Überflusse noch durch aufgestellte flache Schalen mit reiner Sodalösung, die nach mehrtägiger Exposition sich frei von Schwefelsäure erwies, überzeugte.

Es kann sich also nur um eine locale Verunreinigung der Luft mit Schwefelsäure gerade über der abdampfenden Flüssigkeit handeln und diese Verunreinigung konnte nur durch die

(übrigens nur kleine) Gasflamme bewirkt werden, die unter dem Wasserbade brannte.

Seit langer Zeit ist es bekannt, dass das Leuchtgas, auch abgesehen von dem Schwefelwasserstoff, von dem es in den Fabriken mit Sorgfalt befreit zu werden pflegt, kleine Mengen von Schwefelverbindungen (unter denen speciell Schwefelkohlenstoff nachgewiesen ist) enthält, aber man stellt sich gewöhnlich vor, dass die sehr kleinen Mengen schwefliger Verbrennungsproducte sich dem grossen Luftmeer beimischen und für die mit der Flamme erhitzten Körper keinerlei Bedeutung haben. Diese Meinung hat sich nun als entschieden unrichtig herausgestellt. Doch schien es mir von Interesse die angeführte Beobachtung weiter zu verfolgen, um zu sehen, ob es sich hier um eine Erscheinung ganz allgemeiner Art handelt, so dass also alle Körper, die mit der Gasflamme erhitzt werden, einer Verunreinigung, sei es mit Schwefelsäure, sei es etwa mit schwefliger Säure ausgesetzt sind, oder ob besondere Umstände als massgebend in Betracht kommen.

Es wurde daher eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen einerseits reines destillirtes Wasser, andererseits wässerige Lösungen verschiedener Körper unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers durch etwa 30—40 Stunden abgedampft wurden.

Fast alle Versuche wurden in grossen Platinschalen ausgeführt, die 400—500 c. c. fassten und einen oberen Durchmesser von 12—13 *cm* hatten. Die Platinschale stand auf einem Wasserbade, das durch eine mässige (eher kleine) Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt wurde. Der Abstand des Schalenrandes von der Mündung des Brenners betrug etwa 15 *cm*. Bei etwa der Hälfte der folgenden Versuche war zum Schutz gegen Staub ein grosser Glastrichter frei schwebend über der Platinschale befestigt, während bei den anderen Versuchen, die Schale ganz unbedeckt blieb. Es schien mir nämlich möglich, dass durch den Trichter eine Aspiration der Flammengase erfolgen könne, die für das Resultat der Versuche vielleicht von Belang sein konnte.

Es wurden verdünnte Lösungen folgender Körper den Abdampfungsversuchen unterworfen: Ameisensaures Calcium,

ameisensaures Baryum, Barytwasser, essigsaures Baryum, Natronlauge, essigsaures Natrium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Salzsäure, mit Salzsäure schwach angesäuerte Chlorbaryumlösung. Ausserdem wurde destillirtes Wasser, und Wasser, dem kohlensaures Baryum zugesetzt war, der Abdampfung unterworfen.

Alle Proben waren vorher geprüft und frei von Schwefelsäure gefunden worden; alle, mit einziger Ausnahme der Salzsäure, enthielten nach dem Abdampfen Schwefelsäure, resp. Sulfate.

Immerhin wurden in Bezug auf die Menge der aufgenommenen Schwefelsäure nicht unerhebliche Unterschiede beobachtet. Am meisten Schwefelsäure wird von den basischen Lösungen, oder den Salzen flüchtiger organischen Säuren aufgenommen, weniger von den Lösungen der neutralen Salze starker Säuren (Chlornatrium, Chlorbaryum), noch weniger von destillirtem Wasser; am wenigsten Schwefelsäure war, dem Augenschein nach, von der mit Salzsäure schwach angesäuerten Chlorbaryumlösung aufgenommen worden. Die reine Salzsäure endlich war beim Abdampfen schwefelsäurefrei geblieben.

Zwischen den Abdampfungsversuchen, die mit über der Schale befestigtem Trichter, oder mit ganz unbedeckter Schale vorgenommen wurden, hat sich qualitativ kein Unterschied ergeben, doch scheint unter dem Trichter (wohl durch Ansaugen der Flammengase) mehr Schwefelsäure bei sonst gleichen Umständen absorbirt zu werden, als in der unbedeckten Schale.

Von den Schwefelsäuremengen, um die es sich in diesen Versuchen handelt, mögen die folgenden Zahlen einen Begriff geben:

Zwei Liter eines schwefelsäurefreien, aber etwas Ameisensäure enthaltenden wässerigen Destillates, mit Baryumcarbonat geschüttelt und mit etwas überschüssigem Carbonat auf Wasserbad unter dem Trichter zur Trockne gedampft, lieferten bei Auflösung des Rückstandes in verdünnter Salzsäure 0·0763 *g* $BaSO_4$.

Baryumacetatlösung, auf Wasserbad unter dem Trichter durch 42 Stunden unter zeitweisem Ersatz des verdunsteten Wassers abgedampft, lieferte 0·213 *g* in Salzsäure unlöslichen Baryumsulfatniederschlages.

Stark verdünntes Barytwasser, auf Wasserbad, unter Trichter, unter Ersatz des verdunsteten Wassers durch

35 Stunden abgedampft, lieferte bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure 0·109 *g* Ba $SO_4$.

Verdünnte Natronlauge, auf Wasserbad in unbedeckter Schale durch 35 Stunden abgedampft, hatte genug Schwefelsäure aufgenommen um 0·036 *g* Ba $SO_4$ zu liefern.

In all den vorstehenden Versuchen, in welchen, wie man sieht, nicht unerhebliche Mengen Schwefelsäure in die abdampfenden Flüssigkeiten gelangt sind, waren gleichwohl die Bedingungen für die Aufnahme von Schwefelsäure nicht günstig, denn die Gasflamme war nur klein und verhältnissmässig weit (durch das Wasserbad getrennt) von der abdampfenden Flüssigkeit entfernt. Wenn wirklich die Gasflamme die Schwefelsäure producirt, so muss noch mehr von der letzteren zugeführt werden, wenn man die Einrichtung trifft, dass die Verbrennungsproducte über die Oberfläche der Lösungen hinstreichen.

Ich realisirte diese Bedingung, indem ich der Reihe nach drei Schalen in einen horizontal verlaufenden gemauerten Luftzugscanal von 16 *cm* im Gevierte stellte, der zu einem vertical aufsteigenden gut ziehenden Ventilationsschlauch führte. Vor die Mündung des horizontalen Canales wurden drei Bunsenbrenner gestellt, deren Flammen hineingezogen wurden. Von den Schalen, deren Durchmesser nur wenig kleiner als der des Canales war, wurde die erste, den Flammen am nächsten stehende, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium, die zweite und dritte mit Natriumacetatlösung gefüllt. Das verdampfende Wasser wurde zeitweilig durch nachgegossenes destillirtes Wasser ersetzt.

Es zeigte sich, dass alle drei Schalen nach beendetem Versuche erhebliche Mengen Schwefelsäure aufgenommen hatten, und zwar mehr als in der gleichen Zeit bei den früher beschriebenen Abdampfungsversuchen aufgenommen worden war. Dabei war gewiss nicht alle Schwefelsäure des verbrannten Gases absorbirt worden und würden weitere aufgestellte Schalen ohne Zweifel noch Schwefelsäure aufgenommen haben.

In einem zweiten ähnlichen Versuche wurde die erste und dritte Schale mit reiner Sodalösung, die zweite Schale mit

verdünnter Salzsäure gefüllt. Das Ergebniss des Versuches war, dass alle drei Schalen Schwefelsäure aus den darüber streichenden Verbrennungsproducten des Leuchtgases aufgenommen hatten, aber die Salzsäure in der zweiten Schale ganz auffallend weniger als die Sodalösung nicht nur der ersten, sondern auch der dritten Schale. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem früher mitgetheilten Befund, dass unter Umständen, die für die Aufnahme der Schwefelsäure minder günstig sind, nämlich beim Abdampfen auf dem Wasserbade, gar keine Schwefelsäure in die Salzsäure gelangt war, und zeigt zur Evidenz, wie gross der Einfluss der in Lösung befindlichen Substanz auf die Menge der aufgenommenen Schwefelsäure ist. Auch darf man wohl daraus schliessen, dass auch beim Abdampfen, wenn dieses lang fortgesetzt, oder etwa eine grössere Gasflamme angewendet wird, die Aufnahme von Schwefelsäure in abdampfende Salzsäure nicht ganz ausgeschlossen ist.

Aus sämmtlichen angeführten Versuchen ergibt sich mit Sicherheit, dass bei Verwendung einer Gasflamme zum Abdampfen von Flüssigkeiten Schwefelsäure in dieselben gelangt, die nur von der Verbrennung der im Gas enthaltenen Schwefelverbindungen stammen kann. Die Menge der Schwefelsäure hängt nicht nur von der Grösse der Flamme, der Dauer des Abdampfens und der Disposition, welche den Verbrennungsproducten mehr oder weniger Gelegenheit gibt mit der abdampfenden Flüssigkeit in Berührung zu kommen, sondern auch in erheblichem Masse von der chemischen Beschaffenheit der abdampfenden Lösung ab und ist im Allgemeinen, namentlich bei längerer Dauer des Abdampfens, viel zu bedeutend, um vernachlässigt werden zu können. Auch darf nicht übersehen werden, dass der Einfluss dieser Verunreinigung sich nicht nur bei Schwefelsäurebestimmungen geltend macht, sondern, dass auch flüchtige Säuren beim Abdampfen verdünnter Lösungen ihrer neutralen Salze ausgetrieben werden, dass überhaupt Zersetzungen mannigfacher Art durch die Schwefelsäure hervorgerufen werden können. Besonders wird ihr Einfluss dann hervortreten, wenn grössere Flüssigkeitsmengen, in denen nur wenig Substanz gelöst ist, dem Abdampfen unterworfen werden. Ich halte es für wahrscheinlich, dass die gelbliche oder bräunliche Färbung,

die so oft beim Abdampfen von Lösungen organischer Substanzen beobachtet wird, in vielen Fällen auf die Wirkung der aus den Flammengasen hineingelangenden Schwefelsäure zurückzuführen ist. Auch dürfte die starke Abnützung, welcher Metallgefässe, die mit der Gasflamme erhitzt werden, unterliegen, nicht allein, wie man gewöhnlich annimmt, der Wirkung der Hitze und Oxydation durch Luft, sondern zum Theil auch der zerstörenden Einwirkung der Schwefelsäure zuzuschreiben sein.

Zur Controle und zur Ergänzung der bereits mitgetheilten Beobachtungen wurden noch folgende weitere Versuche ausgeführt.

Eine Lösung von essigsaurem Baryum wurde über der Berzelius'schen Weingeistlampe auf dem Wasserbade unter einem über der Schale schwebenden Glastrichter durch 38 Stunden unter zeitweisem Ersatz des verdunstenden Wassers abgedampft. Sie hatte während dieser Zeit keine Schwefelsäure aufgenommen.

Das verwendete Leuchtgas erwies sich als frei von Schwefelwasserstoff; die bei der Verbrennung entstehende Schwefelsäure muss also aus anderen im Gas enthaltenen Schwefelverbindungen hervorgehen.

Kohlensaurer Kalk, aus Oxalat dargestellt und völlig frei von Schwefelsäure, nahm bei fünfstündigem, mässigem Glühen über der Gasflamme, gleichviel ob im offenen oder mit seinem Deckel zugedeckten Platintiegel, etwas Schwefelsäure auf. Dagegen fand dies bei heftigem Glühen vor dem Gebläse nicht statt; ja die bei mässigem Glühen aufgenommene Schwefelsäure wurde wieder abgegeben.

Ein Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat, wie es zum Aufschliessen von Silicaten oder unlöslichen Sulfaten verwendet zu werden pflegt, und das keine Spur Sulfat enthielt, nahm beim Glühen sowohl vor dem Bunsenbrenner als vor dem Gebläse Schwefelsäure in kleiner, aber doch sehr merklicher Menge auf. Dieser Umstand verdient bei der Analyse unlöslicher Sulfate in Betracht gezogen zu werden.

Es wird vielleicht dem Leser ebenso wie mir selbst aufgefallen sein, dass in der vorstehenden Darlegung immer nur

von Schwefelsäure als Verbrennungsproduct der Schwefelverbindungen des Leuchtgases die Rede ist, während man doch gewohnt ist, Schwefeldioxyd als das Verbrennungsproduct von Schwefel und seinen Verbindungen zu betrachten. In der That habe ich in den beschriebenen Versuchen niemals schweflige Säure mit Sicherheit nachweisen können. Um zu prüfen, ob nicht doch schweflige Säure in der Gasflamme entsteht, habe ich eine Bunsenflamme unter einem Glascylinder brennen lassen, der unten offen, oben verjüngt und an eine zweimal gebogene Röhre gelöthet war. Die Verbrennungsproducte wurden mit Hilfe eines Wassertrommelgebläses durch Waschflaschen durchgesaugt. Wenn diese mit destillirtem Wasser gefüllt waren, konnte schweflige Säure (durch Stärke und Jodlösung, Entfärbung von übermangansaurem Kalium, Calomelbildung mit Quecksilberchlorid) neben Schwefelsäure nachgewiesen werden. Ebenso gelang der Nachweis von schwefliger Säure neben Schwefelsäure, wenn Chlorbaryumlösung vorgeschlagen war. Dagegen konnte nur Schwefelsäure aufgefunden werden, wenn Soda- oder Natriumacetatlösung vorgeschlagen war, wahrscheinlich, weil unter diesen Umständen die schweflige Säure noch rascher als in destillirtem Wasser zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Wenn sonach auch schweflige Säure (neben Schwefelsäure) als Verbrennungsproduct der Schwefelverbindungen des Leuchtgases nachgewiesen worden ist, so wäre doch die Ansicht unzulässig, dass sie das Hauptproduct oder gar einzige Product der Verbrennung darstellt, und dass die Schwefelsäure erst nachträglich in den Lösungen durch Oxydation aus ihr hervorgeht. Man kann das unmittelbare Auftreten von Schwefelsäure in den Verbrennungsproducten der Gasflamme in folgender höchst einfachen Weise darthun.

Man lässt eine Bunsenflamme ganz kurz unter einem mit Wasser gefüllten Glaskolben oder um die Wirkung, welche die alkalische Beschaffenheit des Glases üben könnte, auszuschliessen, unter einer mit kaltem Wasser gefüllten Platinschale brennen. Der kalte Körper beschlägt sich mit feinen Thautröpfchen. Diese zeigen gegen Lakmuspapier sauere Reaction und geben, mit wenig Wasser abgespült, auf Zusatz von

Baryumsalz eine schwache, aber deutliche Trübung von in Salzsäure unlöslichem Baryumsulfat.

Lässt man die Flamme länger, z. B. eine Viertelstunde, unter der mit Wasser gefüllten Platinschale brennen, so verschwindet der abgesetzte Thau, aber Schwefelsäure bleibt in Folge ihres hohen Siedepunktes auf der unteren Fläche der Platinschale zurück und gibt nach Abspülen mit Wasser eine starke Reaction mit Baryumsalz.

Der Grund, warum die Schwefelverbindungen des Gases in der Flamme hauptsächlich Schwefelsäure bilden, während brennender Schwefel lediglich Schwefeldioxyd gibt, mag wohl in der höheren Temperatur der Gasflamme im Vergleich zur Schwefelflamme und der Anwesenheit von reichlichem Wasserdampf im ersteren Falle liegen. Vielleicht könnte man zur Erklärung der Erscheinung auch an die von Deville beobachtete Dissociation des Schwefeldioxydes bei höherer Temperatur in Schwefeltrioxyd und Schwefel denken, wobei anzunehmen ist, dass bei Gegenwart von Luft der für einen Augenblick ausgeschiedene Schwefel wieder verbrennt.

Ich habe übrigens eine schon ältere Angabe von Young[1] gefunden, die dahin geht, dass der im Leuchtgas enthaltene Schwefel bei der Verbrennung fast vollkommen zu Schwefelsäure oxydirt wird, und nur Spuren von schwefliger Säure sich nachweisen lassen.

Dass bei meinem Abdampfversuchen nur Schwefelsäure gefunden wurde, mag übrigens auch damit zusammenhängen, dass heisse Flüssigkeiten nur wenig Schwefeldioxyd absorbiren und dieses Wenige, soweit es sich nicht zu Schwefelsäure oxydirt, beim weiteren Abdampfen wieder ausgetrieben wird.

Was die Menge des Schwefels betrifft, die in dem von Schwefelwasserstoff befreiten Leuchtgas enthalten ist, so lässt sich wohl von vorn herein erwarten, dass der Schwefelgehalt in verschiedenen Städten und vielleicht in derselben Stadt zu verschiedenen Zeiten nicht immer der gleiche sein wird. Es liegen darüber zahlreiche Angaben vor, von denen ich zur Orientirung hier einige anführen will.

[1] Jahresber. 1876, S. 970.

Per 100 Cubikmeter hat gefunden.

A. W. Hofmann[1] 1860 im Londoner Gas circa 20 *g* Schwefel, — Valentin[2] 1868 im Londoner Gas 30—80 *g* Schwefel, — Knublauch[3] 1882 im Kölner Gas 31—39 *g* Schwefel, — Poleck[4] 1883 im Breslauer Gas circa 27·6 *g* Schwefel.

Als ich nach vorläufigem Abschluss meiner Beobachtungen behufs Publication die vorstehenden Daten sammelte, war ich zugleich bemüht in der Literatur zu suchen, ob nicht ähnliche Beobachtungen wie die von mir angestellten bereits von Anderen gemacht worden sind, denn gerade je auffälliger meine Resultate waren, desto mehr musste es mich wundern, dass bei der allgemeinen Verwendung des Gases in chemischen Laboratorien eine Fehlerquelle, die für so viele chemische Operationen von Bedeutung ist, gänzlich übersehen worden sein sollte. Dem ist auch in der That nicht so. Es liegt bereits eine Anzahl von Beobachtungen vor, die nach derselben Richtung gehen wie die meinigen aber, wie ich vermuthen darf, vielen Anderen ebenso unbekannt geblieben sind, wie mir. Auch scheint es den meisten meiner Vorgänger sowie mir bei Anstellung meiner Versuche ergangen zu sein, insofern Jeder etwas ganz Neues zu finden glaubte.

Die erste einschlägige Beobachtung, die ich finden konnte, rührt von Price[5] her, der angibt, dass auf der äusseren Seite einer kleinen Platinschale geschmolzener Salpeter, über der Bunsenflamme durch $^3/_4$ Stunden erhitzt, 12 *mg* Schwefel in Form von Schwefelsäure aufnimmt. Er räth daher bei Schwefelbestimmungen, die mit Anwendung von geschmolzenem Salpeter gemacht werden, Weingeistflammen statt Gasflammen zu verwenden. Dieselbe Anempfehlung, wahrscheinlich mit Rücksicht auf Price's Notiz, macht Fresenius[6] gelegentlich der Schwefelbestimmung in organischen Substanzen mit An-

[1] Annal. d. Ch. u. Pharm. 115, S. 293.
[2] Jahresber. 1868, S. 849.
[3] Ber. d. deutsch. ch. Ges. 15, S. 2397 (1882).
[4] Ber. d. deutsch. ch. Ges. 16, S. 1390.
[5] Zeitschr. f. anal. Chemie (1864) 3, S. 483
[6] Quant. Analyse, 6. Aufl. II, S. 4 u. S. 74

wendung von geschmolzenem Salpeter. Andere Hinweise auf die aus dem Schwefelgehalt des Gases erwachsenden Fehler, die ja, wie man aus meinen obigen Versuchen sieht, sehr allgemeiner Art sind, habe ich in Fresenius' trefflichem Werke nicht finden können.

Gunning[1] macht aufmerksam, dass Leuchtgas stets Ammoniak enthält, das durch die Flamme nicht verbrannt wird. Er findet schwefelsaures Ammon im destillirten Wasser, nachdem es mit einer Bunsenflamme durch eine Stunde in einer Platinschale erhitzt worden ist. Er empfiehlt daher Vorsicht bei Ammoniakbestimmungen. Über den Ursprung und die Bedeutung der Schwefelsäure spricht sich der Verfasser in dem citirten Auszug seiner Arbeit nicht aus.

Ulex[2] gibt an, dass sich an einer Platinschale, in der grössere Mengen Wasser über dem Bunsenbrenner verdampft werden, aussen, da wo die Flamme den Boden berührt hat, eine schmierige Flüssigkeit ansammelt, die nichts anderes als concentrirte Schwefelsäure ist.

A. Vogel[3] bestätigt diese Angabe und führt an, dass schon zehn Minuten des Erhitzens für den Nachweis der an der Schale aussen angesetzten Schwefelsäure genügend sind. Er findet Schwefelsäure in dem schwarzen Überzug, der sich beim Erhitzen über der Gaslampe auf einem blanken Kupferkessel ansetzt, und gleicherweise Schwefelsäure auf den Fensterscheiben eines mit Gas beleuchteten Locales. Auch erwähnt er eine mündliche Mittheilung Liebig's, wonach Wöhler auf der trüben Oberfläche eines Gaslampencylinders schwefelsaures Natron nachgewiesen hätte. Vogel gibt ferner an, dass Baryumcarbonat, auf einem Drahtgitter mit der Gasflamme erhitzt, beim Auflösen in Salzsäure einen unlöslichen Rückstand hinterlässt. Er schreibt auch der Schwefelsäure den schädlichen Einfluss der Gasbeleuchtung auf Pflanzen zu.

Dass in Folge des Schwefelgehaltes von Leuchtgas sich Schwefelsäure und schwefelsaures Ammon auf die Aussen-

[1] Zeitschr. f. analyt. Chemie (1868) 7, S. 480.

[2] Jahresb. 1871, S. 207.

[3] Jahresb. 1871, S. 208 und ferner Chem. Centralbl. III. Folge (1884) 15, S. 719.

fläche einer mit Gasflamme erhitzten Platinschale absetzen, hat später auch A. Wagner,[1] wohl ohne von seinen Vorgängern Kenntniss zu haben, beobachtet.

Church und Davies[2] geben an, dass in mit Gas erleuchteten Räumen lederne Einbanddecken durch die schweflige Säure des Gases, die absorbirt wird und in Schwefelsäure übergeht, in ziemlich kurzer Zeit zerstört werden.

G. Witz[3] findet schweflige Säure in den Wassertropfen, die sich in mit Gas beleuchteten Räumen condensiren, und macht aufmerksam, dass in Folge der Steinkohlenfeuerung die Luft der Städte mit schwefliger Säure verunreinigt ist, wodurch mit Minium hergestellte rothe Placate allmählig weiss werden.

In directerer Beziehung zu dem Inhalt der vorliegenden Mittheilung steht eine Notiz von O. Binder,[4] dem von den früheren Arbeiten nur die oben erwähnte Angabe Wagner's bekannt geworden zu sein scheint. Binder war, so viel ich finden konnte, der erste, (wenn nicht vielleicht Gunning?) der beim Abdampfen über Gasflammen einen Übergang von Schwefelsäure in die abdampfende Flüssigkeit beobachtet hat. Er findet, dass beim Abdampfen von 1 Liter mit etwas Natriumcarbonat versetztem Wasser (einmal auch von reinem Quellwasser) etwa 0·02—0·04 *g* $SO_3$ aufgenommen werden. Dabei erhitzt er über der freien Gasflamme und hält die Schale mit einem darüber gestülpten Glastrichter bedeckt, welchem Umstande er für die Absorption der Schwefelsäure Bedeutung beimisst.

E. v. Meyer[5] endlich, macht auf Grund von Versuchen, die in seinem Laboratorium von Holtzwart und Bechert ausgeführt worden sind, die Mittheilung, dass destillirtes Wasser, welches auf dem Wasserbade mit Hilfe einer Gasflamme abgedampft wird, Schwefelsäure aufnimmt, die nur aus den Verbrennungsproducten des Gases herstammen kann. 2 *l* Wasser durch sechs Stunden abgedampft lieferten 0·0426 *g* Ba $SO_4$.

[1] Jahresber. 1881, S. 1162.

[2] Jahresber. 1877, S 1215.

[3] Bull. de la soc. chim. (1885). 44, S. 6.

[4] Zeitschr. f. anal. Chemie (1887) 26, S. 607.

[5] J. f. pr. Ch. Neue Folge 42, S. 270. (1890.)

1 *l* Wasser durch zwölf Stunden abgedampft, lieferte 0·0309 *g* Ba $SO_4$. Er mahnt daher zur Vorsicht bei Ausführung von Wasseranalysen und Schwefelbestimmungen.

Es ist mir selbst nicht anders gegangen, als E. v. Meyer, der offenbar von den vorangegangenen ähnlichen Beobachtungen keine Kenntniss gehabt hat, und das ist auch der Grund, warum ich meine Versuche, die sich nicht an die vorangegangenen anschliessen, sondern ganz unabhängig und ohne Kenntniss von diesen ausgeführt worden sind, in der vorliegenden Mittheilung vorangestellt, und die auf den Gegenstand bezügliche Literatur, die mir erst nach Abschluss meiner Versuche bekannt geworden ist, daran angeschlossen habe.

Wie man aus der vorstehenden Zusammenstellung sieht, sind über diesen Gegenstand bereits nicht wenige Versuche, ausgeführt worden, und wenn ich unter solchen Umständen meine Versuche überhaupt noch zur Veröffentlichung bringe, so geschieht es, weil sie z. B. in Bezug auf den wesentlichen Einfluss, den die chemische Beschaffenheit der abdampfenden Lösung auf die Aufnahme der Schwefelsäure aus den Flammengasen äussert, in Bezug auf das Verhalten von Kalk und von geschmolzenen Alkalicarbonaten zur Gasflamme u. s. f. einiges Neue enthalten. Vielleicht werden diese Versuche in Verbindung mit der daran geschlossenen Zusammenstellung der Versuche Anderer die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr als es bisher der Fall war, auf eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen richten, die mir nicht nur bei Schwefelsäurebestimmungen, sondern auch in sehr zahlreichen anderen Fällen von erheblicher Bedeutung zu sein scheint.

## IX. SITZUNG VOM 24. MÄRZ 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX—X (November bis December 1891), Abth. II. a des 100. Bandes der Sitzungsberichte und das Heft I—II (Jänner—Februar 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak übersendet einen vorläufigen Bericht von Prof. Dr. Friedrich Becke in Prag über seine mit Unterstützung der kaiserl. Akademie ausgeführten Untersuchungen über den Bau und die krystallinischen Schiefer des Hohen Gesenkes (Altvatergebirge).

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. Ign. Klemenčič: »Über das Verhalten des Eisens gegen elektrische Schwingungen«.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Franz Müller in Siegenfeld vor, welches die Aufschrift führt: »Hilfsmittel für den Rechenunterricht.«

Das w. M. Herr Prof. Wiesner überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Über den mikroskopischen Nachweis der Kohle in ihren verschiedenen Formen, und über die Übereinstimmung des Lungenpigmentes mit Russkohle."

Das w. M. Dir. E. Weiss spricht über den von Denning zu Bristol in der Nacht vom 18. auf 19. März aufgefundenen teleskopischen Kometen.

Das w. M. Herr Hofrath J. Hann überreicht und bespricht eine gedruckte Abhandlung, betitelt: »Magnetische Beob-

achtungen an den Küsten der Adria in den Jahren 1889 und 1890«, ausgeführt auf Anordnung des k. und k. Reichs-Kriegs-Ministeriums (Marine-Section) und berechnet von den Herren F. Laschober, k. und k. Fregatten-Capitän, und W. Kesslitz, k. und k. Linienschiffs-Lieutenant. (Beilage zu den »Mittheilungen aus dem Gebiete des Seewesens.«) Pola, 1892

Herr Dr. H. Strache, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an dieser Hochschule:

1. »Verbesserungen an der Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs und des Acetons«, von Dr. H. Strache.
2. »Oxydation des Phenylhydrazins mit Fehling'scher Lösung«, von Dr. H. Strache und M. Kitt.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Le Prince Albert I^er^ de Monaco, Sur une nouvelle Carte des courants de l'Atlantique Nord. (Mit 1 Karte.) Paris, 1892; 4°.

Risley H. H., The Tribes and Castes of Bengal. Anthropometric Data. Vol. I and II. Calcutta, 1891; 8°.

# Verbesserungen an der Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs und des Acetons

von

Dr. H. Strache.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

Vor Kurzem[1] veröffentlichte ich eine, über Anregung des Herrn Prof. Benedikt ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs der Aldehyde und Ketone. Sie beruht auf der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf dieselben und der quantitativen Ermittelung des Überschusses durch Oxydation des letzteren mit Fehling'scher Lösung, indem der dabei freiwerdende Stickstoff gemessen wird. Die Genauigkeit der Methode liess jedoch viel zu wünschen übrig; namentlich nöthigte mich eine Reihe, am Schluss dieser Mittheilung zusammengestellter Versuche, deren Resultate oft Abweichungen bis über zwei Procent zeigten, an eine Verbesserung der Methode zu schreiten.

Meine erneuten Untersuchungen haben ergeben, dass die erwähnte Methode im Wesentlichen mit zwei Fehlerquellen behaftet war, die allerdings, nach entgegengesetzten Richtungen wirkend, sich gegenseitig annähernd aufhoben und deshalb nicht leicht zu entdecken waren, jedoch die Unsicherheit des Resultates bedingten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 524.

E. Fischer hat nachgewiesen, dass bei der Oxydation des Phenylhydrazins mit kalter Fehling'scher Lösung Anilin gebildet werde. Kalte Fehling'sche Lösung konnte demnach sicher nicht allen Stickstoff des Phenylhydrazins frei machen, also war es von Vortheil, die Temperatur bei der Zersetzung des Phenylhydrazins möglichst hoch zu wählen.

Der in meiner ersten Abhandlung beschriebene Apparat gestattet jedoch nicht, beide Flüssigkeiten (Phenylhydrazinlösung und Kupferlösung) siedend heiss zu verwenden. Ich habe daher versucht, den Stickstoff durch Einfliessenlassen der zu untersuchenden Lösung in kochende Fehling'sche Lösung in einem weiter unten zu beschreibenden Apparate frei zu machen. In der That zeigte es sich, dass dann beträchtlich grössere Mengen Stickstoff entwickelt werden, dass hiemit die Zersetzung nach dem erst angegebenen Verfahren keine vollständige war.

Verwendet man nun aber reines salzsaures Phenylhydrazin und nimmt die Ablesung des entwickelten Gasvolumens und dessen Reduction auf 0° und 760 *mm* wie gewöhnlich unter Berücksichtigung von Temperatur, Barometerstand und Tension des Wasserdampfes vor, so findet man stets zu viel Stickstoff.

Die Ursache dieser Erscheinung ergab sich bald bei der genaueren Betrachtung der Oberfläche des das Gas absperrenden Wassers. Dort ist ein kleines Tröpfchen einer öligen Flüssigkeit bemerkbar; eine Untersuchung über die Einwirkung der Fehling'schen Lösung auf Phenylhydrazin, die ich in Gemeinschaft mit Herrn stud. chem. M. Kitt ausgeführt habe und die anschliessend an diese Abhandlung mitgetheilt wird, hat uns gezeigt, dass dieses Tröpfchen Benzol ist, welches vermöge seiner hohen Dampftension das Gasvolum beträchtlich vermehrt.

In der That wird das Volum durch Zusatz von Benzol kaum vergrössert; dies beweist, dass die hohe Tension des Benzoldampfes bereits vorhanden ist.

Um den einen Fehler (unvollständige Zersetzung) zu beseitigen und den anderen (Tension des Benzoldampfes) unschädlich zu machen, verfahre ich wie folgt.

200 $cm^3$ der Fehling'schen Lösung (100 $cm^3$ Kupferlösung, 100 $cm^3$ alkalische Seignettesalzlösung) werden in einem etwa $^3/_4$ bis 1 *l* fassenden Kolben *A* zum Sieden erwärmt und aus dem Kolben *B* ein heftiger Strom von Wasserdampf eingeleitet, um das durch die Ausscheidung des Kupferoxyduls bedingte lästige Stossen zu vermeiden. Sobald ein starker Dampfstrom dem Entbindungsrohre *R* entweicht, wird dasselbe

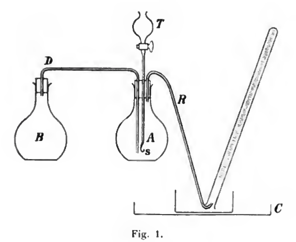



Fig. 1.

unter Wasser gebracht und das Kochen fortgesetzt, bis alle Luft aus dem Apparate durch Wasserdampf verdrängt ist. Damit dies rasch geschehe, sollen die Rohre *D* und *R* nicht weiter als bis zum Rande in die entsprechenden Pfropfen eingesteckt sein. Trotzdem bleibt es aber unmöglich, die letzten Reste der Luft auszutreiben; der dadurch entstehende Fehler kann jedoch vermittelst einer blinden Probe beseitigt werden. Ich komme später nochmals darauf zurück.

Nach dem Aufsetzen des Messrohres kann nun die Phenylhydrazin enthaltende Lösung durch den Hahntrichter *T*, dessen Rohr vor der Zusammenstellung des Apparates mit Wasser gefüllt wurde, eingelassen werden. Das Trichterrohr ist am unteren Ende (*s*) ausgezogen und hakenförmig gekrümmt, um das Aufsteigen von Gasblasen in dasselbe zu vermeiden. War

die einfliessende Lösung kalt, so darf sie nicht zu rasch eingelassen werden, da sonst durch die plötzliche Abkühlung das Sperrwasser zurücksteigen könnte.

Die Ausscheidung des Kupferoxyduls beginnt sofort unter Aufschäumen. Der Trichter wird zweimal mit heissem Wasser nachgespült. Bei genügend heftigem Kochen erfolgt die Abspaltung und Verdrängung des Stickstoffs (bis auf die wiederum nicht zum Verschwinden zu bringenden kleinen Bläschen) durch Wasserdampf so rasch, dass die ganze Operation nur 2 bis 3 Minuten beansprucht. Das Messrohr wird nun in kaltes Wasser gebracht. Um es bequem aus der Wanne, dessen Wasser sich durch den Dampf beträchtlich erhitzt hat, nehmen zu können, verdrängt man letzteres durch kaltes Wasser. Die flache Tasse *C* nimmt das überlaufende warme Wasser auf.

Nach Beendigung einer jeden Bestimmung kann sofort mit der nächsten begonnen werden, wenn man ein neues Messrohr aufsetzt, ohne dass der Apparat auseinandergenommen werden müsste, denn 200 $cm^3$ Fehling'scher Lösung reichen vollständig hin, um 150 $cm^3$ Stickstoff frei zu machen, also bequem für 3 bis 4 Carbonylbestimmungen.

Um sicher zu sein, dass das Gasvolum mit Benzoldampf gesättigt ist, lässt man mittelst einer unten umgebogenen Pipette einige Tropfen Benzol in dem Messrohr aufsteigen, bringt in einen Raum von möglichst gleichmässiger Temperatur, lässt einige Stunden stehen und liest ab.

Die Reduction des Volums auf 0° und 760 *mm* Druck geschieht dann unter Berücksichtigung der Tension des Benzoldampfes, vermehrt um die des Wasserdampfes.

Nach Regnault beträgt die Tension des Benzoldampfes bei

15° .............. 60·0 *mm*,
20° .............. 76·3,
25 .............. 96·1;

die folgende Tabelle wurde durch Interpoliren und Hinzuzählen der entsprechenden Wassertension berechnet.

| Temperatur | Tension: Benzol+Wasser |
|---|---|
| 15° | 72·7 *mm* |
| 16 | 76·8 |
| 17 | 80·9 |
| 18 | 85·2 |
| 19 | 89·3 |
| 20 | 93·7 |
| 21 | 98·8 |
| 22 | 103·9 |
| 23 | 109·1 |
| 24 | 114·3 |
| 25 | 119·7 |

Einige Versuche zur Gehaltsbestimmung einer Lösung von freiem Phenylhydrazin in verdünntem Alkohol ergaben die nachstehenden Resultate.[1]

Ich verwendete je 10 $cm^3$ der Lösung. Beim Versuche IV erhitzte ich vor Ausführung der Bestimmung die Phenylhydrazinlösung 10 Minuten lang im offenen Becherglase am Wasserbad, um mich davon zu überzeugen, dass sich unter diesen Umständen kein Hydrazin verflüchtige.

Zum Versuche V wurde die Lösung mit 0·5 $cm^3$ Eisessig 10 Minuten, bei VI mit 2·5 $cm^3$ Eisessig $^1/_2$ Stunde am Wasserbade erwärmt, um zu erkennen, dass auch dieser ohne Einwirkung sei.

$V$ = abgelesenes Volum,
$t$ = Temperatur,
$Bo$ = Barometerstand,
$N$ = Gewicht des entwickelten Stickstoffs.

[1] Es wurde vor der Ablesung kein Benzol zugesetzt, sondern angenommen, dass das Gas schon mit Benzoldampf gesättigt sei. Die Resultate dürften daher um Weniges zu niedrig sein, und besitzen noch nicht die wünschenswerthe Genauigkeit.

| | $V\ cm^3$ | $t°$ | $Bo\ mm$ | $N\ g$ | % Phenylhydrazin |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 31·7 | 15·8 | 748·5 | 0·03329 | 1·285 |
| II | 31·9 | 15·8 | | 0·03354 | 1·294 |
| III | 33·7 | 20·0 | | 0·03404 | 1·313 |
| IV | 34·2 | 20·0 | | 0·03455 | 1·333 |
| V | 36·7 | 21·2 | | 0·03656 | 1·412 |
| VI | 31·5 | 16·8 | | 0·03267 | 1·261 |

Reines salzsaures Phenylhydrazin lieferte bei der Zersetzung nach dieser Methode die folgenden Zahlen.

$g =$ Gewicht des verwendeten salzsauren Phenylhydrazins,

$Vo =$ reducirtes Volum,

$Vo' =$ reducirtes Volum, berechnet auf 1 $g$ salzsaures Phenylhydrazin.

Die übrigen Bezeichnungen wie bei der vorhergehenden Tabelle.

| | $g$ | $V\ cm^3$ | $t°$ | $Bo$ $mm$ | $Vo$ $cm^3$ | $Vo'$ | | % $N$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | gef. | ber. | gef. | ber. |
| I | 0·4164 | 82·8 | 19·8 | 752·0 | 67·0 | 160·8 | 154·6 (gefunden im Mittel: 159.7 | 20·2 | 19·4 |
| II | 0·5523 | 106·0 | 19·8 | 752·0 | 85·7 | 155·2 | | 19·5 | |
| III | 0·3687 | 73·5 | 20·2 | 754·2 | 59·5 | 161·3 | | 20·3 | |
| IV | 0·3967 | 78·3 | 20·2 | 754·2 | 63·3 | 159·7 | | 20·1 | |
| V | 0·1715 | 33·0 | 18·2 | 757·0 | 27·3 | 159·2 | | 20·0 | |
| VI | 0·0834 | 16·2 | 18·2 | 757·0 | 13·4 | 161 | | 20·2 | |
| VII | 0·3062 | 59·7 | 18·2 | 757·0 | 49·4 | 161·4 | | 20·3 | |
| VIII | 0·3974 | 76·3 | 18·2 | 757·0 | 63·2 | 158·9 | | 20·0 | |

Es werden also auf diese Weise sehr constante, wenn auch etwas zu hohe Resultate erhalten; dieser letztere Fehler ist durch die oben erwähnte unvollkommene Verdrängung der Luft bedingt, lässt sich aber für die Bestimmung des Carbonylsauer-

stoffs unschädlich machen, wenn man nicht die nach der Theorie berechnete, aus 1 *g* salzsaurem Phenylhydrazin entwickelte Stickstoffmenge (154·6) der Berechnung zu Grunde legt, wie dies früher geschah, sondern dieselbe für einen gegebenen Apparat unter gegebenen Bedingungen durch eine blinde Probe ermittelt (im vorliegenden Falle also 160 $cm^3$) und dann annähernd gleiche Mengen salzsauren Phenylhydrazins zur Einwirkung auf die Aldehyde und Ketone verwendet.

Alle übrigen, hier nicht besprochenen Operationen zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs bleiben die gleichen, wie bei der erst angegebenen Methode.

Ich stelle im Folgenden die Resultate zusammen, die ich mit diesem abgeänderten Verfahren erhalten habe.

$s$ = Gewicht der Substanz,

$g$ = Gewicht des salzsauren Phenylhydrazins.

| Substanz | Formel | Lösungsmittel | $s$ | $g$ | $V$ | $t$ | $Bo$ | $g.160 - 2\,Vo$ | % $O$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | gefunden | berechnet |
| Aceton. Aus der Bisulfit-verbindung dargestellt | $(CH_3)_2CO$ | Wasser | 0·792 | 2·8201 | 89·2 | 17·4 | 745 | 305·1 | 27·65 | 27·59 |
| | | | 0·792 | 2·9812 | 52·4[1] | 17·4 | 745 | 305·3[1] | 27·67 | |
| | | | 0·792 | 3·1276 | 57·8[1] | 17·4 | 745 | 311·1[1] | 28·19 | |

[1] Von der auf 100 $cm^3$ verdünnten Reactionslösung wurden nur 25 $cm^3$ zur Zersetzung verwendet, daher ist hier einzusetzen: $g.160 - 4\,Vo$.

| Substanz | Formel | Lösungsmittel | $s$ | $g$ | $V$ | $t$ | $Bo$ | $g.160 - 2\,Vo$ | % O gefunden | % O berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cuminol | $C_6H_4 < {C_3H_7 \atop CHO}$ | ohne Lösungsmittel | 0·2663 | 0·6560 | 38·7 | 15·6 | 748 | 40·2 | 10·83 | 10·81 |
| | | | 0·2247 | 0·5948 | 36·5 | 15·6 | 748 | 34·1 | 10·89 | |
| | | | 0·3790 | 0·7627 | 40·8 | 15·6 | 748 | 53·7 | 10·17 | |
| | | verdünnte Essigsäure | 0·2143 | 0·5036 | 32·1 | 19·8 | 748 | 29·0 | 9·71 | |
| | | | 0·2844 | 0·6256 | 37·6 | 19·8 | 748 | 39·7 | 10·02 | |
| | | | 0·3278 | 0·6124 | 32·2 | 19·8 | 748 | 46·1 | 10·09 | |
| | | Alkohol | 0·2259 | 0·5720 | 36·1 | 17·6 | 743 | 32·7 | 10·39 | |
| | | | 0·2149 | 0·6806 | 48·9 | 17·6 | 743 | 29·2 | 9·76 | |
| | | | 0·2442 | 0·5609 | 33·8 | 17·6 | 743 | 34·6 | 10·17 | |
| Piperonal | $C_6H_3 - (CHO)(CH_2)(CH_2) > O$ | Alkohol | 0·2926 | 0·5292 | 25·6 | 16·2 | 762 | 41·1 | 10·08 | 10·67 |
| Benzoïn | $C_6H_5-CO$ / $C_6H_5-CHOH$ | Alkohol | 0·2370 | 0·5136 | 34·5 | 17·0 | 762 | 24·0 | 7·27 | 7·55 |
| | | verdünnte Essigsäure | 0·2802 | 0·5814 | 37·8 | 17·0 | 762 | 29·2 | 7·48 | |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zimmtaldehyd-schwefligsaures Natron | $CH-C_6H_5$ ‖ $CH-CHO.$ $.NaHSO_3$ | Alkohol | 0·1564 | 0·4120 | 61·0[1] | 16·0 | 762 | 14·0[1] | 6·43 | 6·78 |
| Condensations-product des Acet-aldehyds, darge-stellt von A. v. Bitho und Zeisel[2] | $C_{11}H_{11}O_2$? | Alkohol | 0·8158 | 1·1001 | 36·8 | 19·6 | 744 | 117·1 | 10·30 | für 1 *O* |
| | | verdünnte Essigsäure | 0·5225 | 0·6368 | 21·5 | 19·6 | 744 | 67·5 | 9·28 | 9·64 |
| | | ohne Lösungsmittel | 0·4624 | 0·7344 | 31·7 | 18·8 | 745 | 66·2 | 10·28 | |

Merkwürdige Resultate ergaben Benzil und Benzophenon. Beide gaben bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel gerade die Hälfte der berechneten Menge an Carbonylsauerstoff. Beim Benzil ist dies vielleicht dadurch zu erklären, dass eben nur eine der beiden Ketongruppen in Reaction tritt, auch wurde bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel die »Carbonylzahl« (gefundene Procente Carbonylsauerstoff)

[1] Es wurde die gesammte Reactionslösung zersetzt, daher: *g*.160 — *Vo*.

[2] Siedepunkt 159—163° bei 16·5 *mm* Druck. Noch nicht veröffentlicht; Herr Prof. Zeisel hatte die Freundlichkeit, mir diese Substanz zur Untersuchung zu übergeben. Die beiden ersten Zahlen sind bei $^1/_4$stündigem, die letzte bei zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten. Beim Kochen mit absolutem Eisessig wurden die Zahlen 13·78 und 14·65% O erhalten.

etwas erhöht, noch mehr beim Kochen mit concentrirtem Eisessig unter Zusatz von Chlorzink, doch sind diese letzteren Zahlen nicht verlässlich, weil salzsaures Phenylhydrazin allein unter diesen Umständen auch ein wenig angegriffen wird, wie ein besonderer Versuch zeigte.

Bei Benzophenon hingegen bleibt das merkwürdige Verhalten einstweilen ohne Erklärung.

Zu den nachstehenden Angaben über Benzil und Benzophenon ist noch zu bemerken, dass die Dauer des Erhitzens bei den einzelnen Proben zwischen $^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden variirte, jedoch ein wesentlicher Einfluss der Zeit auf das Ergebniss nicht beobachtet wurde.

| Substanz | Formel | Lösungsmittel | $s$ | $g$ | $V$ | $t$ | $Bo$ | $g.160 - 2\,Vo$ | % O gefunden | % O berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzil<br>Verbrennung:<br>79·58% C.<br>5·14% H,<br>berechnet:<br>80·00% C.<br>4·76% H | $(C_6H_5)_2(CO)_2$ | Alkohol | 0·2651 | 0·5964 | 39·6 | 17·6 | 762 | 29·1 | 7·88 | für 1 O:<br>7·62 |
| | | | 0·2053 | 0·6422 | 52·0 | 17·0 | 740 | 17·9 | 6·26 | |
| | | | 0·3196 | 0·5521 | 32·8 | 16·0 | 743 | 34·0 | 7·63 | |
| | | in wenig Eisessig gelöst, mit wässeriger Ph.-Lösung erwärmt | 0·1708 | 0·7050 | 54·4 | 17·6 | 762 | 21·6 | 9·08 | |
| | | | 0·3284 | 0·5045 | 26·6 | 17·6 | 734 | 38·0 | 8·30 | |
| | | | 0·2970 | 0·6548 | 39·3 | 17·6 | 734 | 41·6 | 10·05 | |
| | | | 0·2850 | 0·6033 | 36·2 | 17·6 | 734 | 38·4 | 9·67 | |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzil<br>Verbrennung:<br>79·58% C.<br>5·14% H,<br>berechnet:<br>80·00% C.<br>4·76% H | $(C_6H_5)_2(CO)_2$ | beides in Eisessig gelöst, mit 5 *g* trockenem Na$\overline{\text{Ac}}$ gekocht | 0·2931 | 0·6144 | 38·1 | 19·8 | 742 | 37·4 | 9·16 | für 2 O: 15·24 |
| | | ebenso mit 1 *g* Na$\overline{\text{Ac}}$ und 1 *g* $ZnCl_2$ | 0·2873 | 0·6370 | 36·2 | 19·8 | 742 | 44·2 | 11·04 | |
| | | Ebenso mit: 2 *g* $ZnCl_2$ | 0·2676 | 0·6181 | 32·7 | 18·8 | 755 | 45·2 | 12·12 | |
| | | 5 *g* $ZnCl_2$ | 0·2354 | 0·6577 | 37·4 | 18·8 | 755 | 43·8 | 13·35 | |
| | | 10 *g* $ZnCl_2$ | 0·3086 | 0·5136 | 14·0 | 18·8 | 755 | 59·2 | 13·77 | |
| Benzophenon<br>Verbrennung:<br>gefunden<br>85·62% C<br>5·76% H,<br>berechnet<br>85·7 % C<br>5·5 % H | $(C_6H_5)_2CO$ | Alkohol | 0·3223<br>0·3654 | 0·5534<br>0·6626 | 42·5<br>52·0 | 18·8<br>17·0 | 762<br>740 | 18·0<br>21·1 | 4·01<br>4·14 | 8·79 |
| | | in wenig Eisessig gelöst, mit wässeriger Ph.-Lösung erwärmt | 0·3908<br>0·3750 | 0·5334<br>0·7570 | 37·4<br>60·2 | 18·8<br>17·0 | 762<br>740 | 23·3<br>22·8 | 4·28<br>4·36 | |

Von Interesse wäre es auch, das Verhalten von Phloroglucin und Hexamethylphloroglucin zu Phenylhydrazin genauer zu verfolgen. Ich habe jedoch nur vier Versuche angestellt, die mir zeigten, dass beide darauf einwirken, und zwar das Phloroglucin sehr leicht, unter Ausscheidung einer braunschwarzen Substanz, sein Hexamethylderivat dagegen nur in geringem Masse. Es ist jedoch nicht möglich, aus diesen wenigen Versuchen irgend einen weiteren Schluss zu ziehen.

Als Lösungsmittel wurde Alkohol verwendet.

| Substanz | Formel | Dauer des Erhitzens [1] | $s$ | $g$ | $V$ | $t$ | $Bo$ | $g.160 - 2\,Vo$ | % O | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | gefunden | berechnet |
| Phloroglucin | $C_6H_6O_3$ | 1/4 Stunde | 0·2627 | 1·0618 | 35·0 | 19·4 | 747 | 113·6 | 31·04 | für 3 O |
| | | 1 » | 0·2088 | 1·0443 | 13·9 | 18·2 | 745 | 144·5 | 49·68 | 38·10 |
| Hexamethylphloroglucin [2] | $C_6(CH_3)_6O_3$ | 1/4 Stunde | 0·2449 | 1·0665 | 98·0 | 19·4 | 747 | 12·9 | 3·79 | für 3 O |
| | | 1 » | 0·1880 | 0·7890 | 71·5 | 18·2 | 745 | 10·0 | 3·82 | 22·86 |

Zum Schlusse will ich noch die Resultate von einigen, bisher noch nicht veröffentlichten Bestimmungen anführen, die ich noch nach der ursprünglichen Methode ausgeführt und berechnet habe.

[1] Am Wasserbade.

[2] Durch die freundliche Vermittlung des Herrn Prof. Zeisel erhalten.

| Substanz | Formel | $s$ | $g$ | $V$ | $t$ | $Bo$ | $g.154\cdot63 - 2\,Vo$ | % O gefunden | % O berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Önanthol | $CH_3(CH_2)_5CHO$ | 0·2835 | 0·5926 | 14·6 | 19·1 | 757·0 | 65·0 | 16·5 | 14·04 |
| Cuminol | $C_6H_4\langle^{C_3H_7}_{CHO}$ | 0·3825<br>0·3673 | 0·6526<br>0·6314 | 23·4<br>18·2 | 17·5<br>18·0 | 739·1<br>741·1 | 59·0<br>65·0 | 11·1<br>12·7 | 10·81 |
| Zimmtaldehyd-schwefligsaures Na | $CH{=}CH{-}C_6H_5$ \| $CHO.NaHSO_3$ | 0·3876 | 0·5583 | 19·7 | 17·0 | 756·5 | 50·1 | 9·3 | 6·78 |
| Piperonal | $C_6H_3 \langle CH_2 \rangle O$, $CH_2$, $CHO$ | 0·4807<br>0·3717 | 0·9080<br>0·8126 | 27·5<br>38·0 | 16·7<br>17·6 | 751·7<br>746·5 | 90·1<br>56·9 | 13·3<br>10·9 | 10·67 |
| Benzoin | $C_6H_5.CO.CHOH.C_6H_5$ | 0·4121 | 0·5022 | 22·8 | 20·0 | 742·9 | 36·8 | 6·4 | 7·55 |
| Benzil | $(C_6H_5)_2(CO)_2$ | 0·3728 | 0·7270 | 37·4 | 20·8 | 745·2 | 45·9 | 8·8 | 1 O: 7·62<br>2 O: 15·24 |
| Brenztraubensäure | $CH_3.CO.COOH$ | 0·3848 | 1·0142 | 34·8 | 18·1 | 744·3 | 94·2 | 17·6 | 18·18 |

| Substanz | Formel | $s$ | $g$ | $V$ | $t$ | $Bo$ | $g.154\cdot63 - 2\,Vo$ | % O | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | gefunden | berechnet |
| Lävulinsaure | $CO-CH_3$ | 0·3807 | 1·0871 | 46·2 | 17·0 | 756·6 | 83·2 | 15·7 | 13·80 |
| | $CH_2$ | 0·4254 | 0·7770 | 32·6 | 17·5 | 746·5 | 61·1 | 10·3 | |
| | $CH_2$ | 0·4254 | 0·7770 | 10·01[1] | 18·0 | 746·5 | 75·01[1] | 12·7 | |
| | COOH | 0·3502 | 0·7080 | 30·8 | 19·3 | 746·5 | 54·2 | 11·1 | |

Ich habe nur noch zu bemerken, dass aus den bisher bestimmten Carbonylzahlen verschiedener Substanzen hervorgeht, dass die Methode zur quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffs wohl für die meisten Substanzen anwendbar, jedoch auf manche Körperclassen mit Vorsicht anzuwenden ist. Chinone, ferner Substanzen mit der Gruppe —CO—NH— wurden bisher noch nicht geprüft,

Immerhin glaube ich annehmen zu dürfen, dass das besprochene Verfahren bei der Erschliessung der Constitution verschiedener Verbindungen seine Dienste leisten wird.

---

[1] Von der auf 100 $cm^3$ verdünnten Lösung wurden nur 20 $cm^3$ zur Zersetzung verwendet, daher ist hier einzusetzen: $g.154\cdot63-5\,Vo$.

### Quantitative Bestimmung des Acetons.

Natürlich liefert diese abgeänderte Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des Acetons viel verlässlichere Resultate, als die frühere, und ihre Durchführung beansprucht so wenig Zeit, dass man bequem im Laufe einer Stunde drei bis vier Acetonbestimmungen (inclusive Wägungen) nebeneinander vorbereiten und hintereinander in den Zersetzungsapparat bringen kann.

Alle Einzelnheiten ergeben sich von selbst aus allem Vorhergesagten, doch will ich dieselben hier noch einmal kurz zusammenfassen:

1. Abwägen des salzsauren Phenylhydrazins (Gewicht $g$); Zusatz der circa 1·5fachen Menge essigsauren Natrons, Lösen in warmem Wasser.

2. Zufliessenlassen einer gemessenen Menge ($s\,cm^3$) der zu untersuchenden Acetonlösung.

3. Viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade.

4. Abkühlen, Verdünnen auf 100 $cm^3$, Abpipettiren von 50 $cm^3$, Einbringen in den Hahntrichter.

5. Einfliessenlassen in die siedende Fehling'sche Lösung, Auffangen des Stickstoffs.

6. Einführen einiger Tropfen Benzol in das Messrohr — nach einigem Stehen: Ablesung ($V, t, B$).

Der Acetongehalt $A$ in Grammen ergibt sich aus der Formel: $A = [g \cdot 160$[1] $- 2\,Vo].0 \cdot 002595$.

Die Resultate sind meistens bis auf mehrere Hundertstel-Procente genau, selten zeigen sich Abweichungen von einem Zehntel-Procent.

Die Lösung I wurde durch Verdünnen von 50 $cm^3$ reinem Aceton (spec. Gew. bei 19·8°: 0·792) auf 500 $cm^3$ gewonnen.

II und III sind verdünntere Lösungen,

IV wurde durch fünffache Verdünnung von II und

V durch zehnfache Verdünnung von III gewonnen;

VI erhielt ich durch zehnfache Verdünnung der letzteren Lösung (V).

---

[1] Vergl. Seite 317.

| Lösung | s $cm^3$ | g | V | t | Bo | g.160 −2 Vo | % Aceton gefunden | % Aceton berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 10 | 2·8201 | 89·2 | 17·4 | 745 | 305·1 | 7·917 | 7·92 |
| | 10 | 2·9812 | 52·4[1] | 17·4 | 745 | 305·3[1] | 7·923 | |
| | 10 | 3·1276 | 57·8[1] | 17·4 | 745 | 311·1[1] | 8·070 | |
| | 10 | 2·8743 | 100·0 | 19·2 | 749 | 297·9 | 7·731[2] | |
| II | 20 | 0·7106 | 28·6 | 20·2 | 732 | 69·1 | 0·896 | (Mittel: 0·880) |
| | 10 | 0·3387 | 15·8 | 21·6 | 739 | 29·7 | 0·770 | |
| | 20 | 0·7604 | 31·2 | 21·6 | 739 | 73·2 | 0·950 | |
| | 50 | 1·3335 | 25·2 | 21·6 | 739 | 174·2 | 0·904 | |
| III | 10 | 0·7723 | 31·0 | 18·6 | 738 | 77·0 | 1·999 | (Mittel: 1·915) |
| | 10 | 0·6191 | 17·0 | 18·2 | 733 | 71·9 | 1·866 | |
| | 10 | 0·7136 | 26·7 | 18·2 | 733 | 71·6 | 1·859 | |
| | 10 | 0·6740 | 20·6 | 19·4 | 747 | 74·6 | 1·937 | |
| IV | 50 | 0·4221 | 23·9 | 20·6 | 736 | 30·1 | 0·156 | 0·176 |
| | 50 | 0·4132 | 23·8 | 20·6 | 736 | 28·8 | 0·150 | |
| | 50 | 0·2721 | 13·8 | 20·6 | 736 | 21·9 | 0·109 | |
| V | 50 | 0·3646 | 18·3 | 19·0 | 747 | 28·7 | 0·149 | 0·192 |
| | 50 | 0·3728 | 18·3 | 19·0 | 747 | 30·0 | 0·156 | |
| VI | 50 | 0·0627 | 3·2 | 20·2 | 753 | 4·87 | 0·0254 | 0·0192 |

Um sehr stark verdünnte Acetonlösungen zu analysiren, treibt man aus einer grösseren Menge der Lösung das Aceton durch Kochen unter gleichzeitigem Durchsaugen eines Luftstromes aus und fängt dasselbe in der Lösung von essigsaurem Natron und salzsaurem Phenylhydrazin, die sich in einem

[1] Nur ein Viertel der Lösung zersetzt, daher *g*.160—4 *Vo*.

[2] Nach achttägigem Stehen der Acetonlösung.

zweckentsprechenden Absorptionsrohre befindet (siehe beistehende Figur), auf.

*A* enthält die zu prüfende Lösung, *B* die Phenylhydrazinlösung. Kühlung ist hiebei nicht nothwendig.

5 $cm^3$ der Lösung V (enthaltend 0·0096 *g* Aceton), auf 2 *l* mit Wasser verdünnt und eine Viertelstunde im Sieden erhalten, gaben hiebei schon alles Aceton ab.

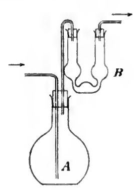



Fig. 2.

Zur Zersetzung wurde die Gesammtmenge der im U-Rohre befindlichen Flüssigkeit verwendet.

$g = 0·0653\,g$,
$V = 8·9\,cm^3$,
$t = 20·0°$,
$Bo = 750\,mm$,
$g.160 - Vo = 3·3\,cm^3$.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| % Aceton | 0·000428 | 0·00048 |

Mit der quantitativen Bestimmung des Acetaldehydes und der Bestimmung des Acetons neben Aldehyd bin ich noch beschäftigt; wie ein Vorversuch zeigte, scheint sich auch Alkohol durch Überführung in Aldehyd und Essigsäure quantitativ bestimmen zu lassen.

# Oxydation des Phenylhydrazins mit Fehling'scher Lösung

von

Dr. H. Strache und M. Kitt.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Wie E. Fischer[1] nachgewiesen hat, wird Phenylhydrazin durch kalte Fehling'sche Lösung zu Benzol und Anilin oxydirt. Der Eine von uns zeigte dagegen vor Kurzem,[2] dass Phenylhydrazin und dessen Salze beim Zusammenbringen mit heisser Fehling'scher Lösung sämmtlichen Stickstoff gasförmig abspalten und gründete auf dieses Verhalten eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenylhydrazins und in zweiter Linie zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffes der Aldehyde und Ketone.

Die Bildung von Anilin schien demnach bei Anwendung höherer Temperaturen ausgeschlossen. Es war von Wichtigkeit, dies durch genauere Untersuchung der Reaction und durch Isolirung der entstehenden Oxydationsproducte zu beweisen.

Wir haben zunächst die zur Oxydation nöthige Menge Fehling'scher Lösung titrimetrisch bestimmt. Der Gehalt der Kupferlösung wurde gewichtsanalytisch ermittelt, 10 $cm^3$ (0·2193 *g* CuO) derselben wurden dann in einer Porzellanschale mit dem gleichen Volumen alkalischer Seignettesalzlösung (350*g* Seignettesalz, 260 *g* Ätzkali im Liter) versetzt, zum Sieden erhitzt und während des Kochens mit einer Lösung von salz-

---

[1] Annal., 190, 101.

[2] Monatshefte für Chemie, XII, 524

saurem Phenylhydrazin von bekanntem Gehalt bis zum Verschwinden der blauen Farbe titrirt.

Die nachstehende Tabelle stellt die erhaltenen Resultate zusammen:

| Cubikcentimeter | 1 $cm^3$ = Gramm $C_6H_5N_2H_3 . HCl$ | Verbrauch an Grammen $C_6H_5 . N_2H_3$ | Vorhandenes CuO | 100 Theile $C_6H_5 . N_2H_3$ brauchen CuO |
|---|---|---|---|---|
| 33·6 | 0·003938 | 0·098907 | | 221·7 |
| 31·0 | 0·003938 | 0·091253 | 0·2193 | 240·3 |
| 29·5 | 0·004500 | 0·099218 | | 221·2 |
| 10·0 | 0·014685 | 0·109756 | | 199·8 |

1 Molekül Phenylhydrazin benöthigt daher zur Oxydation beiläufig 3 Moleküle CuO:

| Gefunden im Mittel | Berechnet |
|---|---|
| 220·7 | 219·4 |

oder: Zur Oxydation von 2 Molekülen Phenylhydrazin sind 3 Atome Sauerstoff nothwendig.

Nach Baeyer[1] gehen bei der Einwirkung von wässriger Kupfervitriollösung die freien Hydrazine in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über, nach der Gleichung:

$$C_6H_5NHNH_2 + O = C_6H_6 + N_2 + H_2O.$$

In unserem Falle musste jedoch eine höhere Oxydation eingetreten sein, und es war vorauszusehen, dass sich neben dem Benzol Phenol bilde:

$$2C_6H_5NHNH_2 + 3O = C_6H_6 + C_6H_5OH + 2N_2 + 2H_2O.$$

In der That konnten wir beide Substanzen aus dem Reactionsproducte isoliren.

Zur Ausführung der Oxydation wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben je 2 *l* der Fehling'schen Lösung zum Sieden erhitzt und durch ein Trichterrohr in kleinen Partien eine heisse Lösung von 13 *g* salzsaurem Phenyl-

[1] Berl. Ber., XVIII, 90.

hydrazin eingetragen. Die anfangs stürmische Reaction mässigte sich bald. Nach kurzem weiteren Kochen zur Vervollständigung der Reaction wurde abdestillirt.

Neben Wasser erhält man ein auf dem Wasser schwimmendes Öl. Um die eventuell gebildeten Basen von neutralen Substanzen zu trennen, wurde das Destillat mit Salzsäure versetzt und einer nochmaligen Destillation unterworfen.

In der zurückbleibenden salzsauren Lösung konnte kein Anilin nachgewiesen werden (Chlorkalkreaction), auch hinterliess sie beim Eindampfen keinen Rückstand. Somit waren durch die Oxydation des Phenylhydrazins mit siedender Fehling'scher Lösung keine basischen Producte entstanden.

Das aus der salzsauren Lösung abdestillirte Öl wurde mittelst eines Scheidetrichters vom Wasser getrennt und einer fractionirten Destillation unterworfen. Es siedete constant bei 83° (uncorr.), ebenso ergab die Verbrennung Resultate, welche mit den für Benzol berechneten übereinstimmten.[1]

I. 0·1450 *g* Substanz gaben 0·4925 *g* $CO_2$ und 0·0963 *g* $H_2O$ entsprechend 0·1343 *g* Kohlenstoff und 0·0107 *g* Wasserstoff.

II. 0·1238 *g* Substanz gaben 0·4177 *g* $CO_2$ und 0·0860 *g* $H_2O$ entsprechend 0·11392 *g* Kohlenstoff und 0·00956 *g* Wasserstoff.

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_6$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 92·63 | 92·02% | 92·31% |
| H | 7·38 | 7·72 | 7·69 |

Die von der ersten Destillation hinterbliebene stark alkalische Lösung musste die gebildeten Phenole und Säuren enthalten. Sie wurde mit Salzsäure angesäuert, von den sich ausscheidenden Chloralkalien abfiltrirt, mit wenig Wasser nachgewaschen und nun mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine intensiv nach Phenol riechende Flüssigkeit,

[1] Die Verbrennungen wurden mit den von F. Blau (Monatshefte für Chemie, X, 357) eingeführten, sehr empfehlenswerthen Verbesserungen durchgeführt.



welche bei der fractionirten Destillation nach dem Abtreiben der letzten Reste des Äthers und des Wassers (35—102°) zwischen 182—183° (uncorr.) vollständig überdestillirte. Das farblose Destillat gab alle charakteristischen Reactionen des Phenols (Bromwasser, Eisenchlorid, Chlorkalk).

Eine Brombestimmung in dem aus schwach saurer Lösung mit Bromwasser gefällten Tribromphenol lieferte folgende Zahlen:

0·1148*g* Substanz gaben 0·1937*g* Bromsilber entsprechend 0·08248*g* Brom.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_2Br_3OH$ |
|---|---|---|
| Br. . . . . . . . | 71·79% | 72·50% |

Um noch genauere Einsicht in den Oxydationsprocess zu gewinnen, haben wir schliesslich noch die Menge des sich bildenden Phenols quantitativ ermittelt.

3·2440*g* salzsaures Phenylhydrazin wurden, wie oben erwähnt, mit 600*cm*³ Fehling'scher Lösung oxydirt, angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung das Phenol durch Schütteln mit Kalilauge entzogen und in der schwach angesäuerten Lösung das Phenol durch Fällung als Tribromphenol bestimmt.

3·2440*g* salzsaures Phenylhydrazin lieferten 0·7180*g* Tribromphenol, entsprechend 0·2039*g* Phenol, oder 8·41% des angewandten Phenylhydrazins (berechnet auf die freie Base).

Da sich nach der eingangs erwähnten Gleichung 43·52% Phenol bilden sollten, andere Oxydationsproducte aber nicht aufgefunden werden konnten, ist anzunehmen, dass ein Theil des Sauerstoffes eine tiefer greifende Zersetzung des Phenylhydrazins (zu Essigsäure, Kohlensäure etc.) bewirkt.

Wir begnügen uns damit, die für die quantitative Bestimmung des Phenylhydrazins, des Carbonylsauerstoffes, des Acetons etc. wichtige Thatsache nachgewiesen zu haben, dass bei der Oxydation des Phenylhydrazins mit siedender Fehling'scher Lösung Benzol und Phenol, aber kein Anilin oder sonstige stickstoffhaltige Producte gebildet werden.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## X. SITZUNG VOM 7. APRIL 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October —December 1891) des Bandes 100, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor. Mit diesem Hefte schliesst der Druck des ganzen 100. Bandes aller drei Abtheilungen.

Ferner ist erschienen das Register zum XII. Jahrgange 1891 der Monatshefte für Chemie.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Über einige arithmetische Determinanten höheren Ranges«.

Das c. M. Herr Albert v. Obermayer, k. u. k. Oberst des Armeestandes in Wien, übersendet eine Abhandlung: »Über gleitende Funken«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit des Herrn Carl Mangold, Assistenten an der k. k. technischen Hochschule in Wien, betitelt: »Zur Stereochemie der Trioxystearinsäuren aus Ricinusöl- und Ricinelaïdinsäure«.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet folgende drei im ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Untersuchungen:

1. »Über Euxanthonsäure und Euxanthon«, von Dr. J. Herzig.
2. »Notiz über Fluorescin, Galleïn und Aurin«, von Dr. J. Herzig.
3. »Über das $\alpha\beta$-Dipiperidyl«, von Dr. Fritz Blau.

Herr Dr. M. Margules in Wien übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Luftbewegungen in einer rotirenden Sphäroidschale bei zonaler Druckvertheilung«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Zur Stöchiometrie der Lösungen«, von Dr. Gustav Jäger in Wien.
2. »Beiträge zur Integrirung der Differentiale $x^{\prime p}\sqrt{(a+bx+cx)^{\pm q}}dx$«, von Dr. Victor Wolski, Director der k. k. priv. Südbahn i. P. in Fiesole (Italien).
3. »Aurorae Borealis Norvegicae. Verzeichniss der in Norwegen bis Juni 1878 beobachteten Nordlichter«, von Herrn Sophus Tromholt in Barmen.
4. »Über den Einfluss heisser Bäder auf die Stickstoff- und Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen«, Arbeit aus dem medicin.-chemischen Laboratorium an der k. k. böhmischen Universität zu Prag von Herrn Emanuel Formanek.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium: »Über den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen», von Herrn Angelo Simonini in Wien.

Ferner überreicht Herr Prof. Lieben eine Arbeit des Dr. Br. Lachowicz, Privatdocent an der k. k. Universität in Lemberg: »Über die Dissociation der Ferriphosphate durch Wasser und Salzlösungen«.

Das w. M. Herr Prof. Wiesner überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. E. Heinricher, Professor an der k. k. Universität zu Innsbruck, betitelt: »Biologische Studien an der Gattung *Lathraea*«. (I. Mittheilung.)

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: »Über Hydrojodverbindungen einiger China-alkaloide«.

# Über den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen

von

**Angelo Simonini.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Vor längerer Zeit hat Birnbaum[1] die Einwirkung des Jods auf essigsaures Silber (ein Atom Jod auf ein Molekül essigsaures Silber) untersucht und als Producte, neben Jodsilber, Acetylen, Wasserstoff, Kohlensäure, Essigsäure und Methylacetat erhalten.

In einiger Beziehung zu diesem Resultat steht eine ältere, aber allerdings viel unbestimmter lautende Angabe Borodine's,[2] welcher durch Einwirkung von Brom auf essigsaures Silber Kohlensäure und ein riechendes bromhaltiges Gas (vielleicht Methylbromid) erhielt, während valeriansaures und buttersaures Silber bei der gleichen Reaction ihm die Monobromsubstitutionsproducte der Säuren lieferten.

Birnbaum kam auf die Einwirkung von Jod auf Silbersalze organischer Säuren später noch zweimal zurück, indem er das Verhalten der Silbersalze zweibasischer Fettsäuren gemeinsam mit Gaier,[3] und einiger aromatischer Säuren gemeinsam mit Reinherz[4] der Untersuchung unterwarf. Er erhielt als Reactionsproducte neben Jodsilber im ersten Falle

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie. 152, S. 111.

[2] Ibid. 119, S. 121.

[3] Berl. Ber. 1880, S. 1270.

[4] Berl. Ber. 1882, S. 456.

Säure, Säureanhydrid, Kohlensäure und Kohlenoxyd; im zweiten Falle aus phtalsaurem Silber Phtalsäureanhydrid und jodsaures Silber, aus benzoësaurem und salicylsaurem Silber hauptsächlich die Jodsubstitutionsproducte der Säuren.

Herr Prof. Lieben forderte mich auf, zunächst Birnbaum's alten Versuch der Einwirkung von Jod auf essigsaures Silber zu wiederholen, und im Falle wirklich dabei essigsaures Methyl entsteht, diese Reaction in der Richtung weiter zu verfolgen, ob sich darauf eine Methode gründen lasse, welche gestatten würde, von den fetten Säuren durch Abbau zu den um 1 Atom Kohlenstoff ärmeren Alkoholen, z. B. von der Buttersäure zum Propylalkohol, von der normalen Capronsäure zum normalen Amylalkohol u. s. w. zu gelangen.

Die Untersuchung wurde, wie folgt, durchgeführt:

**Einwirkung von Jod auf essigsaures Silber.**

Meine Ergebnisse weichen von denen Birnbaum's insoferne ab, als ich keine in Kalilauge unlöslichen Gase erhielt, vielleicht desshalb, weil die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt wurde.

45 *g* gut getrocknetes essigsaures Silber wurden mit trockenem Jod im Verhältniss von einem Molekül Silberacetat zu einem Atom Jod verrieben, und zur Mässigung der Reaction gepulvertes, mit Salzsäure gewaschenes Porzellan beigemengt. Die Masse wurde in zwei Partien zuerst im Wasserbad, dann im Ölbad erhitzt. Der Apparat bestand aus einem Kolben, an welchen ein Schlangenkühler angesetzt war; dieser mündete in ein zum Auffangen des Destillates bestimmtes Rohr, welches mit Eis gekühlt wurde. Um die Kohlensäure nachzuweisen, wurde ein U-Rohr mit Barytwasser verwendet, welches mit einem Brom enthaltenden U-Rohr verbunden wurde, um ungesättigte Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten.

Bei 100° tritt ganz geringe Abspaltung von Kohlensäure ein. Die Zersetzung kann im Wasserbade auch durch mehrstündiges Erhitzen nicht zu Ende geführt werden. In einem Falle wurde die Masse acht Stunden erhitzt.

Bei 104° wird die Gasentwicklung sehr heftig, und eine durch Jod gefärbte Flüssigkeit destillirt über. Die Temperatur

wurde langsam gesteigert und längere Zeit bei 130—140° erhalten, bis alles abdestillirt war.

Der massige Niederschlag im ersten U-Rohre beweist die Abspaltung von Kohlensäure; das Brom des zweiten U-Rohres wurde in ein Becherglas gegossen, mit Wasser und Kalilauge versetzt, wobei alles in Lösung ging. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind also nicht entstanden. Dass auch keine anderen in Kalilauge unlöslichen Gase entstehen, wurde durch einen weiteren Versuch dargethan, indem der Apparat vor dem Erhitzen mit Kohlensäure gefüllt und das bei der Zersetzung gebildete Gas in einen mit Kalilauge gefüllten Scheidetrichter geleitet wurde; alles Gas wurde absorbirt.

Das von Jod gefärbte Destillat wurde mit Quecksilber geschüttelt, vom abgeschiedenen Jodquecksilber abgehoben und destillirt. Der bis 64° abdestillirte Antheil wurde mit Natriumcarbonat entsäuert, mit concentrirter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, um Aceton, das übrigens nicht entstanden war, zu entfernen, die wässerige Schicht abgezogen, das auf diese Weise erhaltene Product mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Zwischen 57 und 59° ging alles über.

Die Elementaranalyse ergab:

0·2135 *g* Substanz lieferten 0·3787 *g* $CO_2$ und 0·1549 *g* $H_2O$.

Die Methoxylbestimmung ergab:

0·3170 Substanz lieferten 1·0050 *g* Ag J.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $CH_3CO_2CH_3$ |
|---|---|---|
| C .......... | 48·40 | 48·64 |
| H .......... | 8·06 | 8·10 |
| $CH_3O$ ...... | 41·79 | 41·89 |

Die Ausbeute an Methylacetat betrug 50% der nach der Gleichung:

$$2\,CH_3COO\,Ag + 2\,J = CH_3\,COOCH_3 + CO_2 + 2\,Ag\,J$$

berechneten Menge.

Der höher siedende Antheil des durch die Zersetzung erhaltenen Destillates zeigte den Geruch der Essigsäure und wurde durch fractionirte Destillation bald rein erhalten; er ging bei 118° über.

### Einwirkung von Jod auf capronsaures Silber.

30 *g* getrocknetes capronsaures Silber wurden mit Jod im Verhältniss von einem Molekül Silbercapronat zu einem Atom Jod verrieben, und zur Mässigung der Reaction gepulvertes, mit Salzsäure gewaschenes Porzellan beigemengt. Der verwendete Apparat glich im Wesentlichen dem oben beschriebenen. Anfangs wurde im Wasserbade erhitzt. Bei 100° tritt eine stürmische Reaction ein. Kohlensäure entwickelt sich reichlich; die Zersetzung scheint bei 100° schon eine vollständige zu sein. Nach einiger Zeit wurde im Metallbad weiter erhitzt. Bei 206° begann die Destillation. Die Temperatur wurde bis 250—260° gesteigert. Nachdem alles abdestillirt war, wurde der Inhalt der das Brom enthaltenden U-Röhre mit Wasser und Kalilauge versetzt, wobei sich alles löste. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe waren auch diesmal nicht entstanden.

Das Destillat wurde, um es von Jod zu befreien, mit Quecksilber geschüttelt, mit Natriumcarbonat entsäuert, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Zwischen 222 und 227° ging das Product über, das sich als Amylcapronat erwies.

Die Elementaranalyse ergab:

0·3153 *g* Substanz lieferten 0·8184 *g* $CO_2$ und 0·3348 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_5H_{11}C_6H_{11}O_2$ |
|---|---|---|
| C .......... | 70·8 | 70·96 |
| H .......... | 11·8 | 11·82 |

Bei der weiteren Untersuchung wurde besonders darauf geachtet, ob man es hier mit dem normalen Amyl zu thun habe.

**Amyljodid.**

Für einen zweiten Versuch wurden 60 *g* capronsaures Silber verwendet und in zwei Partien, wie oben beschrieben wurde, mit Jod behandelt. Die Ausbeute an Amylcapronat betrug 70% der nach der Gleichung:

$$2\,Ag\,C_6H_{11}O_2 + 2\,J = C_5H_{11}\,.\,C_6H_{11}O_2 + CO_2 + 2\,Ag\,J$$

berechneten Menge. Der Äther wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·96 in zugeschmolzenen Glasröhren durch 18 Stunden auf 100° erhitzt. Die aufschwimmende ölige Flüssigkeitsschicht wurde abgehoben, mit Natriumbisulfitlösung von Jod befreit und mit Wasser gewaschen. Darauf wurde ihr der Antheil an Säure durch successives Schütteln mit unzureichenden Mengen verdünnter Kalilauge entzogen. Aus der mittleren Fraction wurde durch Fällung mit salpetersaurem Silber das Silbersalz dargestellt. Letzteres wurde getrocknet und geglüht.

0·2430 *g* Substanz lieferten 0·1169 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden ...........48·2 Theile Ag
Berechnet ...........48·21 » Ag

Somit ist die in dem Öl enthaltene Säure Capronsäure.

Um die Capronsäure abzuscheiden, wurden die wässerigen Lösungen des Kaliumcapronates, welche durch den successiven Zusatz von verdünnter Kalilauge zu der öligen Schicht erhalten worden waren, vereinigt. Anderseits wurde die Jodwasserstoffsäureschicht, welche noch etwas Capronsäure enthalten konnte, mit Wasser verdünnt und ein Fünftel abdestillirt. Das Destillat wurde neutralisirt und mit der übrigen Kaliumcapronatlösung vereinigt; hierauf das ganze bis auf ein kleines Volum eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt, die ölige Schicht abgehoben, mit etwas Wasser gewaschen, bei 110° unter Durchleiten von trockener Luft getrocknet und destillirt. Zwischen 203 und 206° ging das Product über. Es stimmt also auch der Siedepunkt für Capronsäure.

Die entsäuerte ölige Schicht, welche aus dem Amylcapronat durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhalten

worden war, wurde noch mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das ganze Product ging zwischen 152 und 156° über.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1863 *g* Substanz lieferten 0·2048 *g* $CO_2$ und 0·0939 *g* $H_2O$.
0·4523 *g* Substanz lieferten bei der Jodbestimmung mittelst schwarzem Fluss 0·534 *g* Ag J.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für $C_5H_{11}J$ |
|---|---|---|
| C.......... | 30·0 | 30·30 |
| H.......... | 5·6 | 5·55 |
| J.......... | 63·82 | 64·15 |

Das specifische Gewicht wurde zu 1·518 bei 19·5° und zu 1·523 bei 15° gefunden.

Sowohl Siedepunkt als specifisches Gewicht entsprechen dem normalen Amyljodid.

### Essigsaures Amyl.

Um einen weiteren Beweis zu erbringen, dass hier das normale Amyljodid vorliegt, wurde dasselbe in essigsaures Amyl verwandelt. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe mit der berechneten Menge essigsauren Silbers, welches mit etwas Eisessig befeuchtet wurde, in einem Kölbchen am Rückflusskühler zuerst im Wasserbade erwärmt, dann im Ölbade zum gelinden Sieden erhitzt. Nach etwa drei Stunden wurde abdestillirt, mit verdünnter Kalilauge das Product von Säure befreit, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 146° und 148° über, was dem Siedepunkt des normalen Amylacetates entspricht.

Inwieweit sich die Methode auch auf die Darstellung anderer Alkohole, eventuell auch in der aromatischen Reihe ausdehnen lässt, und in welcher Weise der Process zwischen Jod und Silbersalz verläuft, wird Gegenstand weiterer Untersuchung sein, mit der ich gegenwärtig beschäftigt bin.

# Zur Stereochemie der Trioxystearinsäuren aus der Ricinusölsäure und Ricinelaïdinsäure

(Vorläufige Mittheilung)

von

**Karl Mangold.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

Der Ricinusölsäure kommt die empirische Formel $C_{18}H_{34}O_3$ zu; sie ist eine ungesättigte Monooxyfettsäure. Krafft[1] schreibt ihr auf Grund der Zerlegung in secundären Caprylalkohol und Sebacinsäure die Formel:

$$CH_3(CH_2)_5\,CH(OH)CH=CH-(CH_2)_8-COOH$$

zu.

Abgesehen von den vielen planichemischen Isomeriefällen für die Formel $C_{18}H_{34}O_3$, müssen wir für eine bestimmte, $C_{18}H_{34}O_3$ entsprechende Constitutionsformel mehrere stereochemisch Isomere annehmen.

Wegen des Vorhandenseins der doppelten Bindung ist schon eine räumliche Lagerung der an den beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen befindlichen Gruppen denkbar, wie bei der Fumar- und Maleïnsäure. Infolge des Vorhandenseins der Hydroxylgruppe ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in der Verbindung, somit der Theorie desselben entsprechend für die beiden angedeuteten Fälle noch je eine Rechts- und Linksmodification zu verzeichnen. Einer bestimmten Constitutionsformel kommen demnach vier stereochemisch Isomere zu.

[1] Berl. Ber. XXI, S. 2734.

Wislicenus[1] spricht schon die Vermuthung aus, dass die höheren Glieder der ungesättigten Fettsäuren, wie Hypogäasäure, Ölsäure und Erucasäure, welche bei Behandlung mit salpetriger Säure übergehen in Gaïdinsäure, Elaïdinsäure, beziehungsweise Brassidinsäure, einander ebenso entsprechen wie Fumarsäure und Maleïnsäure.

Nun ist das kürzlich von Holt[2] für Eruca- und Brassidinsäure auch thatsächlich bewiesen worden. Es dürfte also auch für die Ricinusöl- und Ricinelaïdinsäure eine derartige Voraussetzung richtig sein.

Bei der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung werden die doppelten Bindungen gelöst, indem sich je eine Hydroxylgruppe an die beiden jetzt einfach gebundenen Kohlenstoffatome anlagert.

Bei Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die doppelt gebundene Stelle der Ricinusölsäure entstehen Trioxystearinsäuren mit zwei neuen asymmetrischen, im Ganzen somit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Es entsprechen der Rechts-Ricinusölsäure, die die gewöhnliche Ricinusölsäure mit grösster Wahrscheinlichkeit ist, zwei stereoisomere Trioxystearinsäuren; ebenfalls zwei der aus Rechts-Ricinusölsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure erhaltenen Rechts-Ricinelaïdinsäure.

Die Isomeren lassen sich mit Hilfe der tetraedrischen Formeln in folgender Weise darstellen.

I. Ricinusölsäure,
II. Ricinelaïdinsäure,
1, 2, 3, 4 Trioxystearinsäuren,
$R_1$ $-CH_3(CH_2)_5\underset{r}{C}H(OH)$,
$R_2$ $-(CH_2)_n-COOH$,

Kraffts Formel der Ricinusölsäure vorausgesetzt.

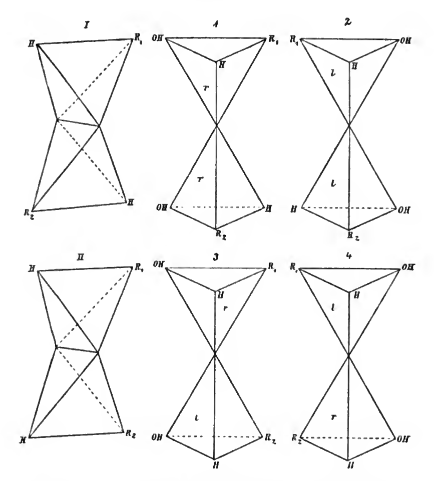
Die Anordnung $R$ zu OH zu $H$ ist im Sinne des Uhrzeigers mit $r$ (rechts), entgegengesetzt mit $l$ (links) bezeichnet.

Die Oxydation der Ricinusölsäure wurde von Hazura und Grüssner[3] und von Dieff[4] durchgeführt. Bei dieser

[1] Über die räumliche Lagerung der Atome, 1887, S. 47.
[2] Berl. Ber. XXIV, 1891, S. 4120.
[3] Monatshefte für Chemie 1888, S. 475.
[4] Journal für pract. Chemie 1889, Bd. 39, S. 339.

Oxydation habe ich ebenso wie die genannten Autoren zwei verschiedene Trioxystearinsäuren erhalten.

Hazura und Grüssner schliessen aus dem Umstande dass bei der Oxydation zwei verschiedene Säuren entstehen,




dass die Ricinusölsäure kein einheitlicher Körper sei, sondern ein Gemisch von zwei Säuren, die sie als Ricinolsäure und Ricinisölsäure bezeichnen.

Es lassen sich mit Hilfe der oben entwickelten stereochemischen Ansichten ganz ungezwungen zwei verschiedene

Oxydationsproducte voraussehen, und somit braucht die Annahme, die Ricinusölsäure sei ein einheitlicher Körper, nicht angefochten zu werden, wenn auch bei der Oxydation zwei verschiedene Trioxystearinsäuren entstehen.

Nun war es weiter interessant zu sehen, ob auch die Ricinelaïdinsäure bei der Oxydation zwei verschiedene Oxydations-Producte gebe. Mit der Oxydation dieser Säure haben sich schon Hazura und Grüssner[1] und ebenso Dieff beschäftigt.

Hazura und Grüssner haben ein einziges Oxydationsproduct isolirt.

Dieff hat ausser einer vorläufigen Mittheilung, in welcher er ebenfalls nur von einer Säure spricht, nichts über den Gegenstand mitgetheilt, weshalb ich mich für berechtigt hielt, die Oxydation von Ricinelaïdinsäure in alkalischer Lösung zu studiren.

Bei der ersten Oxydation wurden zwei verschiedene Säuren erhalten. Die eine schmilzt bei 117—120°, krystallisirt gut, unter dem Mikroskope zeigt sie aus Alkohol umkrystallisirt schöne Prismen, aus Äther umkrystallisirt schöne Rhomboëder. Die andere schmilzt bei 113—116°, ist ebenfalls gut krystallisirt; unter dem Mikroskope zeigt sie aus Alkohol umkrystallisirt feine Nädelchen, aus Äther umkrystallisirt feine zu Gruppen vereinigte Nädelchen. Die Säurenzahlen beider stimmen auf Trioxystearinsäuren.

Die bis jetzt erhaltenen Mengen der Oxydationsproducte reichten für eine eingehende Untersuchung nicht aus; ich habe dieselben deshalb in grösseren Quantitäten hergestellt und beschäftige mich mit dem Studium der Eigenschaften dieser Säuren.

Darüber und über die Durchführung der Oxydation, Trennung der Producte, sowie über die optischen Verhältnisse sämmtlicher Trioxystearinsäuren, dann der Ricinusöl- und Ricinelaïdinsäure werde ich mir nächstens zu berichten erlauben.

[1] Monatshefte für Chemie, 1889, S. 198.

# Über das $\alpha\beta$-Dipiperidyl

von

Dr. **Fritz Blau.**

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Eine vorläufige Mittheilung[1] über diesen Gegenstand, die ich vor ungefähr einem Jahre veröffentlichte, kann ich jetzt nach eingehenderem Studium des citirten Körpers und einiger seiner Derivate erweitern und in einigen Punkten auch corrigiren.

Die beiden von Skraup dargestellten Dipyridyle sind nach ihrer Darstellung aus den beiden Phenylendiaminen, die durch die Glycerinsynthese in Phenanthroline und weiters durch Oxydation in Dipyridyldicarbonsäuren verwandelt wurden, welche ihrerseits durch Kohlensäure-Abspaltung in die beiden isomeren Dipyridyle übergehen, ihrer Constitution nach völlig sichergestellt. Sie boten bisher ein besonderes Interesse, da man annahm und wohl noch grösstentheils annimmt, dass sie zum Nicotin in naher Beziehung stehen, insoferne als das Nicotin von der Mehrzahl der Chemiker als eines der zahlreichen denkbaren Hydrirungsproducte eines der drei $\beta$-Dipyridyle aufgefasst wird.

Die Hauptstütze dieser Ansicht bildete die Darstellung des »Isodipyridin« $C_{10}H_{20}N_2$, die von Cahours und Etard[2] durch Einwirkung von Ferricyankalium auf Nicotin und auch auf anderem Wege vollführt wurde. Es muss aber dazu bemerkt werden, dass man durch nichts verleitet wird, eine thatsächliche Beziehung zwischen einem Dipyridyl und dem sogenannten

---

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, XXIV, S. 326.

[2] Bul. soc. chim. (2) 34, p. 452.



Isodipyridin der genannten Forscher anzunehmen als blos durch die Namen.

Ferner wurden zwei Basen von der Formel $C_{10}H_{14}N_2$ dargestellt, das Isonicotin von Weidel und Russo[1] und das Nicotidin von Skraup und Vortmann,[2] deren Eigenschaften zwar durchaus nicht gegen eine Ortsisomerie mit dem Nicotin sprechen, aber auch keineswegs zu einer solchen Annahme Veranlassung geben.

Alles, was man streng genommen über die Constitution des Nicotins sagen kann, ist folgendes:

1. Es ist zweifellos eine ditertiäre Base. Dafür spricht das Verhalten gegen Jodalkyle, sowie der Umstand, dass es weder mit Säurechloriden reagirt (trotz einiger gegentheiliger Behauptungen), noch eine Nitrosoverbindung liefert oder sich mit Schwefelkohlenstoff verbindet.
2. Es enthält keine an Stickstoff gebundenen Alkylgruppen.
3. Es enthält einen Pyridinkern, der bei der Oxydation erhalten bleibt und β-Pyridincarbonsäure liefert.

   Dieser Kern ist höchstens vierfach hydrirt (wegen der tertiären Natur der Base), er ist aber höchst wahrscheinlich frei von addirten Wasserstoffen, da die ganz ausgezeichnete Ausbeute an Pyridincarbonsäure bei der Oxydation eines Hydropyridinderivats ganz vereinzelt dastehen würde.

Alle Vermuthungen, welche darüber hinausgehen, sind durch nichts Experimentelles gestützt.

Liebrecht, der von der Voraussetzung ausgeht, dass im Nicotin ein Dipyridylderivat vorliege, hat dasselbe mit Natrium und Alkohol nach der von Ladenburg angegebenen Methode erschöpfend hydrirt und eine Base von der Formel $C_{10}H_{20}N_2$ erhalten, von der er zwar unentschieden lässt, welches der drei möglichen β-Dipiperidyle vorliege, die er aber mit Bestimmtheit als ein Dipiperidyl bezeichnet.

---

[1] Monatsh. f. Chem., III, S. 850.

[2] Ebenda, IV, S. 597.

Er liefert jedoch dafür absolut keinen Beweis, so dass man correct nur von einem Hexahydronicotin, nicht aber von einem Dipiperidyl sprechen kann, und wenn er sagt, man könne die Constitution des dem Nicotin zu Grunde liegenden Dipyridyls dadurch ermitteln, dass man das totale Reductionsproduct (Hexahydronicotin) mit den aus Dipyridylen bekannter Constitution durch erschöpfende Reduction erhaltbaren Dipiperidylen vergleiche und ermittle, mit welchem derselben das Hexahydronicotin identisch sei, so ist dies correct dahin zu modificiren, dass man auf diesem Wege ermitteln werde, ob überhaupt ein Dipyridyl dem Nicotin zu Grunde liege.

Als ich mich der ganz besonders mühsamen Arbeit der Darstellung einer genügenden Menge von αβ-Dipyridyl unterzog, erschien mir die Annahme, dass das Nicotin ein Dipyridylderivat sei, zwar nicht hervorragend wahrscheinlich, aber doch immerhin ganz plausibel, und speciell das αβ-Dipyridyl war zunächst in Betracht zu ziehen, da im Nicotin eine optisch active Substanz vorliegt, deren Drehungsvermögen nach Liebrecht im Hexahydronicotin erhalten bleibt, so dass auch in diesem mindestens ein Kohlenstoffatom vorhanden sein muss, das Veranlassung zur Activität bildet.

Dieses kann natürlich nur eines der beiden Kohlenstoffatome sein, an welchen die beiden Kerne verknüpft sind, und wenn man die beiden Formeln

(ββ)-Dipiperidyl und (αβ)-Dipiperidyl.

betrachtet, so sieht man wohl, dass das letztere alle Eigenschaften einer Substanz hat, die optisch activ auftreten kann, während die allerdings vorhandene Asymmetrie des ersteren vermuthlich zum Zustandekommen optischer Activität nicht ausreichen dürfte.[1]

[1] Ich will durchaus nicht behaupten, dass ein Körper, wie das ββ-Dipiperidyl, nicht doch optisch activ sein könne, ich halte dies nur für viel weniger wahrscheinlich als bei einem α-Derivat.

Ausserdem veranlasste mich noch ein Umstand, zunächst das (αβ)-Dipyridyl in Untersuchung zu ziehen (übrigens ein Umstand, der überhaupt gegen die Dipyridylstructur des Nicotins spricht), nämlich der, dass das (αα)-Dipiperidyl (welches ich vor längerer Zeit aus Picolinsäure dargestellt habe)[1] einen höheren Siedepunkt besitzt, als ihn Liebrecht für sein Hexahydronicotin (βx)-Dipiperidyl angibt.

Es war daher ein Hauptgewicht auf die genaue Feststellung des Siedepunktes des αβ-Dipiperidyls zu legen, um zu constatiren, ob hier nicht doch vielleicht eine Ausnahme von der sonst giltigen Regel, dass α-Substitutionsproducte am niedrigsten sieden, stattfinde.

Was die Darstellung des Ausgangsmaterials betrifft, so will ich hier bemerken, dass die Ausbeute, die ich an Phenanthrolin erhielt, um etwa ein Drittel hinter der von Skraup angegebenen zurückblieb, dass ebenso die Oxydation zu Phenanthrolinsäure schlechtere Resultate ergab, dass hingegen die Ausbeute an Dipyridyl aus der Säure besser war, als ich erwarten konnte, nämlich 50% der Theorie an reiner Base.

Die Angaben Skraup's über diese habe ich in Allem bestätigt gefunden, nur den Siedepunkt fand ich bei 295·5 bis 296·5° corr. Skraup's Angaben sind zweifellos uncorrigirt zu nehmen.

Die Reduction des Dipyridyls wurde mit Natrium und Alkohol in bekannter Weise vorgenommen und mehrfach wiederholt; es wurde auch mit Amylalkohol und Natrium gearbeitet, das Resultat ist aber immer dasselbe. Ein gewisses Quantum der Substanz wird nur theilweise hydrirt, ein anderes gibt höher siedende, etwas schmierige Producte, die bei der Gewinnung der Base durch Ausschütteln mit Äther und Fractioniren nicht völlig entfernt werden konnten.

(Da jene Substanz, welche ich zur Zeit meiner vorläufigen Mittheilung in der Hand hatte, nur auf diese Weise gereinigt war und daher kleine Mengen anderer Substanzen enthalten haben dürfte, muss ich einige Schmelzpunktsangaben modificiren.)

---

[1] Monatshefte X, S. 294

Zur Reindarstellung habe ich den folgenden Weg eingeschlagen.

Die Lösung von Natriumäthylat, welche die Base enthält, wird mit Wasser zersetzt, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Eindampfen mit Kali übersättigt und mit Wasserdämpfen übergetrieben. (Dies dauert ziemlich lang.) Es bleibt ein wenig eines alkalischen Öles in der Retorte, das ich nicht näher untersuchen konnte, welches offenbar die Hauptverunreinigung des rohen Dipiperidyls bildete.

Wenn man die Destillate mit Salzsäure eindampft, so bleibt eine nicht sehr hygroskopische Krystallmasse zurück, welche in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, auf Zusatz von Alkohol im Überschuss ausfällt; aus der alkoholischen Mutterlauge fällt durch Ätherzusatz eine weitere Menge.

Aus den eingedampften letzten Mutterlaugen kann durch abermaliges Destilliren mit Wasserdämpfen aus kalischer Lösung ein Destillat erhalten werden, aus dem in der schon beschriebenen Weise noch eine kleine Quantität des Chlorhydrats gewonnen werden kann.

Dieses Chlorhydrat ist völlig luftbeständig, seine wässerige Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten dasselbe sofort in festem Zustande.

Die freie Base wird gewonnen durch Zerlegen der concentrirten wässerigen Lösung des Salzes mit Überschuss von Kali; das abgeschiedene Öl [1] wird mit Äther aufgenommen. Wird dieser nach dem Trocknen verdunstet, so bleibt ein bald grösstentheils erstarrendes Öl zurück, welches im Fractionirkölbchen im Wasserstoffstrom bei langsam bis in die Nähe des Siedepunktes erhöhter Temperatur getrocknet und destillirt bei 267—268° corr. übergeht; das völlig erstarrende Destillat zeigt noch keinen constanten Schmelzpunkt (es beginnt bei 40° zu schmelzen und ist bei 60° völlig verflüssigt).

Die Reinigung wird am besten durch Wiederholung der ganzen eben geschilderten Operation vorgenommen, wodurch die Base als ein fester Körper von schon angegebenem Siedepunkt und vom Schmelzpunkt 68—69° erhalten wird.

[1] Erstarrt oft schon bei der Ausscheidung.

Die reine Base ist ein sehr hygroskopischer, energisch Kohlensäure anziehender, stark alkalischer Körper; nur ganz kurze Zeit mit der Atmosphäre in Berührung nimmt sie Wasser und Kohlensäure auf, so dass der Schmelzpunkt sofort ausserordentlich herabgedrückt wird, daher stammt auch meine erste[1] viel zu niedrige Schmelzpunktsangabe, und ich halte es nicht für völlig ausgeschlossen, dass selbst der eben angeführte Schmelzpunkt 68—69° noch ein wenig zu niedrig gegriffen sei. Die Substanz ist eben ausserordentlich empfindlich.

Dass thatsächlich das 12fache Hydrirungsproduct des Dipyridyls, ein Dipiperidyl, vorliegt, wird durch die Analyse erwiesen.

I. 0·2337 *g* Substanz gaben 0·2461 *g* Wasser und 0·6121 *g* Kohlensäure.

II. 0·1954 *g* Substanz gaben 0·2108 *g* Wasser und 0·5129 *g* Kohlensäure.

III. 0·1661 *g* Substanz gaben bei einem Barometerstand von 754 *mm* und einer Temperatur von 18°5 24·3 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | $C_{10}H_{20}N_2$ |
| C... | 71·43 | 71·54 | — | 71·37 |
| H... | 11·72 | 12·00 | — | 11·91 |
| N... | — | — | 16·72 | 16·71 |

Das Dipiperidyl löst sich äusserst leicht in Wasser, mit viel Wasser entsteht eine Trübung, sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem, viel reichlicher in siedendem Äther.

(Letzteres Verhalten kann auch zur Reinigung der Base benutzt werden, doch ist das Absaugen der so hygroskopischen Substanz ziemlich unangenehm.)

Es ist ferner in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Salze mit starken Säuren reagiren völlig neutral, und lässt sich daher die Base mit Salzsäure alkalimetrisch titriren;

[1] Vorl. Mittheilung loco citato.

der so gefundene Stickstoffgehalt, ein HCl auf ein N gerechnet, stimmt mit dem durch Elementaranalyse gefundenen überein.

Das schon öfter erwähnte

Chlorhydrat

wird am besten aus einer alkoholischen Lösung der Base durch concentrirte Salzsäure gefällt; es ist durchaus nicht hygroskopisch, aber äusserst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Äther.

Beim Erhitzen bis über 300° schmilzt es nicht und sublimirt noch höher erhitzt fast unzersetzt.

1. 0·2473 *g* Substanz gaben 0·2008 *g* Wasser und 0·4490 *g* Kohlensäure.
2. 0·2374 *g* Substanz gaben 0·2806 *g* Chlorsilber, entsprechend 0·0694 *g* Chlor.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{10}H_{20}N_2 . 2HCl$ |
| C | 49·52 | — | 49·78 |
| H | 9·05 | — | 9·15 |
| Cl | — | 29·23 | 29·38 |

Wird zu einer Lösung des Chlorhydrats in Wasser Platinchlorid gesetzt, so krystallisirt bei nicht zu geringer Concentration ein Platindoppelsalz von orangegelber Farbe, leicht löslich in Wasser, vom Schmelzpunkt 237—238, der sich durch Umkrystallisiren aus wenig heissem, mit einer Spur Salzsäure versetztem Wasser nicht mehr ändert.

Das Chloroplatinat enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

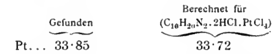
0·1493 *g* Substanz verloren beim Trocknen 0·0084 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{10}H_{20}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O)$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 5·63 | 5·88 |

Der Rückstand vom Gewichte 0·1409 *g* hinterliess beim Glühen 0·0477 *g* Platin.

In 100 Theilen:

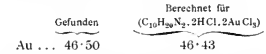


| | Gefunden | Berechnet für $(C_{10}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4)$ |
|---|---|---|
| Pt... | 33·85 | 33·72 |

Auf Zusatz von Goldchlorid zur ziemlich verdünnten Lösung des Chlorhydrats fallen hellgelbe Kryställchen des Doppelsalzes $(C_{10}H_{20}N_2.2HCl.2AuCl_3)$. Der Schmelzpunkt liegt bei 211—212°. Aus den Mutterlaugen krystallisirt dieselbe Verbindung.

0·1673 *g* Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0778 *g* Gold.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | Berechnet für $(C_{10}H_{20}N_2.2HCl.2AuCl_3)$ |
|---|---|---|
| Au ... | 46·50 | 46·43 |

Silbernitrat, zur Lösung der freien Base in Wasser gesetzt, erzeugt einen geringen Niederschlag, der sich beim Kochen schwärzt.

Quecksilberchlorid fällt die freie Base; die Fällung ist löslich im Überschuss des Dipiperidyls.

Beim Kochen löst sich der Niederschlag und erscheint beim Abkühlen sofort wieder.

Er ist nicht constant zusammengesetzt.

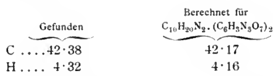
Aus einer selbst sehr concentrirten Lösung des Chlorhydrats wird durch Quecksilberchlorid nichts ausgeschieden.

Auf Zusatz einer heissen alkoholischen Lösung von überschüssiger Pikrinsäure zur ebenfalls heissen Lösung von Dipiperidyl fällt ein Öl, das beim Reiben erstarrt. Der Schmelzpunkt dieses Pikrats liegt bei 210°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 215° und ändert sich dann nicht weiter.

Eine sehr verdünnte heisse Lösung von Dipiperidyl in Alkohol scheidet auf Zusatz von Pikrinsäure zunächst nichts und nach längerem Stehen dasselbe Salz krystallisirt aus. Der Schmelzpunkt wurde direct zu 215° gefunden.

0·2388 *g* Substanzen gaben 0·0928 *g* Wasser und 0·3711 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2 . (C_6H_3N_3O_7)_2$ |
|---|---|---|
| C | 42·38 | 42·17 |
| H | 4·32 | 4·16 |

Das αβ-Dipiperidyl enthält zwei secundäre Stickstoffatome; dementsprechend war zu erwarten, dass es sich mit Säurechloriden zu Säureamiden verbinden wird, dass es ferner Schwefelkohlenstoff addire unter Bildung von dipiperidodithiocarbaminsaurem Dipiperidyl, und dass es mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung liefere, welche zwei (NO)-Gruppen enthält.

Wird αβ-Dipiperidyl in wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid und Kalilauge geschüttelt, nach Vollendung der Reaction mit Äther aufgenommen und dieser grösstentheils verdunstet, so krystallisirt nach einigem Stehen die Benzoylverbindung aus. Ich begnügte mich mit dem qualitativen Nachweis der Abwesenheit von Chlor und Anwesenheit von Stickstoff.

In gleicher Weise wird unter Anwendung von Benzolsulfochlorid nach Verdunsten eines Theiles des Äthers das Benzolsulfodipiperid in Krystallen erhalten, welche fast farblos, in Äther ziemlich schwer löslich sind und bei 157° schmelzen.

Auch hier begnügte ich mich mit der Constatirung, dass das Product chlorfrei, aber stickstoff- und schwefelhältig sei.

## Nitrosodipiperidyl.

Wird eine schwach schwefelsaure Lösung der Base mit einer neutralen Kalium- oder Natriumnitritlösung (dem $1^1/_2$ bis 2fachen der Theorie) versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Öl ab, das Neigung zum Krystallisiren zeigt, aber nur theilweise erstarrt. Wird nach mehrstündigem Stehen mit alkoholhaltigem Äther ausgeschüttelt und dieser nach dem Trocknen fast verdunstet, so krystallisirt nach einiger Zeit aus dem alkoholischen Rückstand die Nitrosoverbindung, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wird; aus den vereinigten Mutterlaugen kann nach dem Abdunsten zur völligen

Trockniss durch Befeuchten mit absolutem Alkohol und Zusatz von trockenem Äther nach Einwerfen eines Kryställchens der reinen Verbindung eine weitere Menge gewonnen werden. Der Schmelzpunkt von 87·5—88·5° wird durch Umkrystallisiren nicht geändert.

Die Substanz zeigt den charakteristischen Geruch der Nitrosamine, ist in Wasser sehr schwer löslich; Zusatz von Säuren erhöht die Löslichkeit, doch wird auch aus einer stark mit Salzsäure versetzten Lösung die Base durch Äther aufgenommen, ein Beweis, dass beide Stickstoffatome in Reaction getreten sein müssen und also beide secundärer Natur sind, was übrigens durch die Analyse vollends ausser Zweifel gesetzt wird.

0·1548 *g* Substanz gaben bei einem Barometerstande von 744 *mm* und einer Temperatur von 21° 34·7 $cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$ |
|---|---|---|
| N... | 24·95 | 24·83 |

Durch längeres Erwärmen der Nitrosobase mit concentrirter Salzsäure wird die ursprüngliche Base theilweise regenerirt.

Wird ein wenig Dipiperidyl auf einem Uhrglas geschmolzen und nach dem Abkühlen mit Schwefelkohlenstoff befeuchtet, so tritt Vereinigung zu einer hellgelblichweissen Masse ein, die aber in Folge der Heftigkeit der Reaction grösstentheils weggeschleudert wird.

Zur Darstellung der Verbindung wird am besten eine alkoholische Lösung der Base mit reinem, mit Alkohol verdünntem Schwefelkohlenstoff versetzt; sofort fällt das Reactionsproduct in deutlichen Krystallen.

Nach einigem Stehen wird von der Lauge getrennt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Rasches Arbeiten ist erforderlich, da die Verbindung leich verharzt.

Sie zeigt den Schmelzpunkt 205° unter Zersetzung.

Aus ätherischer Lösung wird Dipiperidyl durch Schwefelkohlenstoff sofort und vollständig gefällt, selbst bei sehr grosser Verdünnung, und zwar in sehr feinen Krystallen, die beim Absaugen an feuchter Luft grösstentheils verharzen. Die abgesaugte Masse zeigt eine ausserordentliche Neigung, bei leiser Berührung elektrisch zu werden, so dass es nicht möglich ist, sie in gepulvertem Zustande ohne bedeutenden Verlust aus einem Gefäss in ein anderes zu bringen.

Aus Alkohol werden weniger feine Krystalle erhalten, die nicht so stark elektrisch werden und nicht so leicht verharzen, wie die aus Äther, aber doch auch unbeständig sind und sich an feuchter Luft rasch verändern.

Darum wurde auch bei der Analyse der Schwefelgehalt viel zu niedrig gefunden, wenn auch unzweideutig auf eine Verbindung von je 1 Molekül $CS_2$ mit 1 Molekül Dipiperidyl stimmend.

Zwei Schwefelbestimmungen ergaben 22·5 und 24% S, während die Verbindung $(C_{10}H_{20}N_2)CS_2$ 26·2, die Verbindung $2(C_{10}H_{20}N_2)CS_2$ 15·3% erfordert.

Das Dipiperidyl vereinigt sich mit Jodmethyl.

Eine Untersuchung des Additionsproductes erschien bei der geringen mir noch zu Gebote stehenden Menge der Base aussichtslos, da ja bekanntlich secundäre Basen mit Jodalkylen nicht glatt reagiren.

Mein αβ-Dipiperidyl ist mit dem von Liebrecht erhaltenen Hexahydronicotin nicht identisch, wie sich dies aus dem Vergleich seiner Eigenschaften mit den des Liebrecht'schen Körper zweifellos ergibt.

| | | αβ-Dipiperidyl | Hexahydronicotin |
|---|---|---|---|
| Base | Smp. | 68—69° | Flüssig |
| | Sp. | 268—269° | 250—252° |
| Chlorhydrat | | Luftbeständig | Zerfliesslich |
| Platinat | | Smp. 238° | Smp. 202° |
| Aurat | | Smp. 212° | Smp. 131° |
| Nitrosoverbindung | | Smp. 88° | Öl. |

Der Umstand, dass das Hexahydronicotin optisch activ ist, während meine Base, die synthetisch gewonnen wurde,

natürlich inactiv ist, würde zwar kleine Differenzen in den Eigenschaften erklären, nicht aber solche von der angeführten Grössenordnung.

Da das αβ-Dipiperidyl, wie a priori wahrscheinlich, thatsächlich höher siedet, als das αα-Dipiperidyl (Sp. 259), da ferner anzunehmen ist, dass dieses Ansteigen beim Übergang zum ββ- und βγ-Dipiperidyl bestehen bleiben wird, dass aber zum mindesten kein Herabsinken des Siedepunktes dieser beiden Dipiperidyle unter den des βα- oder gar αα-Dipiperidyl (Sp. 269°, resp. 259°) statthaben wird, während Liebrecht den Siedepunkt seines Hexahydronicotins zu 250—252° angibt, so erscheint es äusserst unwahrscheinlich, dass in Liebrecht's Körper überhaupt ein Dipiperidyl vorliegt, und damit auch jede Beziehung eines Dipyridyls zum Nicotin von derselben Unwahrscheinlichkeit.

Diese Schlüsse habe ich seinerzeit in meiner schon citirten vorläufigen Mittheilung gezogen.

Dass ich sie nunmehr nicht vollauf festhalten kann, liegt nicht an einer Änderung meiner Ansichten, sondern daran, dass die Resultate meiner seit einiger Zeit aufgenommenen Untersuchung des Liebrecht'schen Körpers mit seinen Angaben durchaus nicht in Einklang zu bringen sind.

Ich habe zur Hydrirung drei Präparate verwendet. Ein Nicotin, das sich seit längerer Zeit im Laboratorium vorfand, mir unbekannten Ursprungs, die beiden anderen zu verschiedenen Zeiten von Merk in Darmstadt bezogen. (Dieselbe Quelle gibt Liebrecht an.)

Die Präparate hatten nach leichter Reinigung den Siedepunkt 246—247° (corr.) und stimmten in jeder Beziehung unter sich, sowie mit den bekannten Angaben über das Nicotin überein.

Die Reduction wurde, genau wie Liebrecht es angibt, vorgenommen, aber in allen Fällen nicht mit dem erwarteten Resultate.

Ich erhielt keinen einheitlichen, bei 250—252° siedenden Körper, sondern offenbar ein Gemisch, das von 235—265° überging, aber auch da noch einen nicht unbedeutenden Rückstand hinterliess.

Allerdings kochte die Hauptfraction bei 250—252°, aber beim Ausfractioniren zeigte sich deutlich die Tendenz, in einen höher und einen niedriger siedenden Antheil zu zerfallen, ohne dass es gelungen wäre, eine völlige Trennung zu erzielen.

Nur so viel war zu ersehen, dass die niedrige Fraction hauptsächlich ein schwer lösliches, die höhere ein leicht lösliches (niedrig schmelzendes) Chloroplatinat lieferte.

Ich habe daher alle Fractionen vereinigt noch mehrmals der Einwirkung von Natrium und Alkohol unterzogen; das Resultat war dasselbe Gemisch. Auch mit Amylalkohol wurde nichts Anderes erzielt.

Ich trieb nun die Base mit Wasserdämpfen über. In der Retorte blieb ein nicht sehr bedeutender, nicht flüchtiger Rückstand, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Das Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft, der nicht krystallisirende Syrup mit Kali zerlegt, mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen in bekannter Weise destillirt. Das Product war unverändert geblieben, nur blieb jetzt über 265° kaum ein Rückstand im Fractionirkolben.

Die einzelnen Fractionen wurden nun mit Salzsäure neutralisirt, mit Platinchlorid gefällt und systematisch umkrystallisirt. Es wurde ein schwer lösliches Chloroplatinat vom Schmelzpunkt 218° erhalten, das, wie sich bald zeigte, rein war, und ein äusserst leicht lösliches; ob in den Zwischenfractionen noch ein drittes Salz sich befand, oder nur ein Gemisch vorlag, muss ich zunächst unentschieden lassen.

Durch Zerlegung der Fraction von Smp. 218° mit Schwefelwasserstoff und Ausfällung der Base aus der eingedickten Chlorhydratlösung mit Kali im Überschuss erhielt ich eine nunmehr constant bei 237—239°, (243—245° corr.) übergehende Flüssigkeit, die dasselbe Chloroplatinat lieferte, aus dem sie hergestellt war (Smp. unverändert 218°), dessen Platingehalt aber nur 32·6% betrug, während die Formel ($C_{10}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$) 33·72% verlangt.

Das Aurat schmolz bei 187°.

Die freie Base gab bei der Analyse Zahlen C = 72·3%, H = 11·8%, N = 15·8%, die nicht auf die Formel $C_{10}H_{20}N_2$ wohl aber auf $C_{11}H_{22}N_2$ stimmen.

Damit ist auch der oben erwähnte Platingehalt des Chloroplatinats in Übereinstimmung.

Da nun eine Formel $C_{11}H_{22}N_2$ bei einem Körper, der durch Wasserstoffaddition aus $C_{10}H_{14}N_2$ entsteht, absolut nicht zu erklären ist, untersuchte ich das Nicotin, welches mir zur Verfügung stand, auf eine Verunreinigung mit einem bisher unbekannten, möglicher Weise in der Natur vorkommenden Methylnicotin, bisher allerdings noch ohne Erfolg, doch wird die Untersuchung fortgesetzt.

Die aus dem leicht löslichen Chloroplatinat dargestellte höher siedende Base erwies sich als noch unrein; ich kann hier nur so viel sagen, dass sie mit dem synthetischen αβ-Dipiperidyl ebensowenig identisch ist, als die aus dem schwer löslichen Chloroplatinat erhaltene, dass aber auch ihre Eigenschaften mit den Angaben Liebrecht's nicht in Einklang zu bringen sind.

Die Untersuchung der Hydrirungsproducte des Nicotins, mit grösseren Materialmengen fortgesetzt, wird jedenfalls zur Klarheit führen und hoffe ich darüber bald nähere Aufschlüsse bringen zu können.

# Zur Kenntniss der aus Berberin entstehenden Pyridincarbonsäuren

von

**Richard Mayer.**

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

**(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1892.)**

Ausser den sechs, der Theorie nach möglichen Pyridindicarbonsäuren sind noch deren drei dargestellt und als selbstständige Verbindungen beschrieben worden.

Eine derselben wurde von H. Fürth[1] aus Berberonsäure erhalten, jedoch in so geringen Quantitäten, dass die Zurückführung auf eine der sechs bekannten Pyridindicarbonsäuren nicht gelang.

Ich habe diese Säure, die in der Literatur vielfach Beronsäure genannt wird, untersucht und ihre Identificirung durchgeführt.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung derselben, die Berberonsäure, wurde zuerst von Weidel[2] dargestellt und als Pyridintricarbonsäure erkannt. Sie bildet tricline Prismen, die lufttrocken zwei, mitunter auch ein Molecül Krystallwasser enthalten, verwittert sehr rasch an der Luft und wird in wässeriger Lösung von schwefelsaurem Eisen intensiv roth gefärbt. Das, mit Ätzkalk destillirte Kalksalz liefert Pyridin. Ihre Tribasicität stellte Fürth[3] durch Untersuchung der möglichen Salzreihen fest; zugleich trachtete er durch pyrogenetische Zersetzung sowohl der freien Säure, wie auch ihrer Salze zu einer Pyridin-

[1] Monatsh. f. Chem. 2, S. 426.

[2] Ber. d. k. Akad. 78, 2. Abth. Juniheft.

[3] Monatsh. f. Chem. 2. S. 416 u. ff.

dicarbonsäure zu gelangen, ohne jedoch ein anderes Product als Pyridinmonocarbonsäuren erhalten zu können. Unterdessen hatten Hoogewerf und van Dorp[1] die Beobachtung gemacht, dass aus mehrbasischen Carbonsäuren des Pyridins beim Kochen mit Eisessig solche von geringerer Basicität oft erhältlich sind. Dieses Verfahren erwies sich als erfolgreich bei Berberonsäure und lieferte eine Pyridindicarbonsäure, die Fürth folgendermassen beschreibt: Wasserfreie, farblose Krystalle, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, die von Alkohol, auch beim Erhitzen nur in sehr geringer Menge aufgenommen werden. Gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen, mit essigsaurem Kupfer in heisser Lösung einen blaugrünen Niederschlag, welch letzterer sich beim Erkalten auflöst. In wässeriger Lösung mit schwefelsaurem Eisen keine Färbung. Schmelzpunkt 263°. Die feuchte Substanz färbt sich an der Luft roth. Er erkannte sie als Pyridindicarbonsäure und stellte ihr saures Kaliumsalz dar, das mit der Säure die Eigenschaft des Rothwerdens an der Luft gemeinsam hat. Er schloss aus alledem, dass er es hier mit einer, bisher unbekannten Säure zu thun habe.

Behufs Gewinnung derselben musste ich erst Berberonsäure darstellen; da ich hiebei einige, von den bisherigen Angaben abweichende Beobachtungen machte, so will ich in Kürze den von mir eingehaltenen Weg beschreiben.

Käufliches Berberin wurde in vier Partien, jede zu circa 50 *g* in einem geräumigen Kolben der Oxydation unterworfen. Nachdem die stürmische Einwirkung der Salpetersäure nachgelassen hatte, wurde solange unter Erneuern der verdampften Säure gekocht, bis die Flüssigkeit nur mehr weingelb erschien. Dann entfernte ich durch Abdestilliren den grössten Theil der Salpetersäure und erhielt aus der verbleibenden syrupartigen Flüssigkeit gelblich gefärbte Krystalle (*A*), deren Mutterlauge weiter oxydirt wurde.

Meine so gewonnene Ausbeute betrug circa 14% der angewendeten Menge Berberin.

Die Theile, aus denen keine Krystalle mehr zu erhalten waren, vereinte ich und versetzte sie mit Barytwasser. Der zuerst

[1] Berl. Ber. XIV, S. 974

herausfallende reichliche Niederschlag gab, mit Schwefelsäure zersetzt, noch Berberonsäure. Aus der Mutterlauge, die von demselben abfiltrirt worden war, erhielt ich nach Behandlung mit Schwefelsäure eine weitere Menge einer krystallinischen Substanz *(B)*, die nicht mehr die rothe Reaction mit schwefelsaurem Eisen zeigte.

Die so hergestellte Berberonsäure hatte den Schmelzpunkt 234—235°, gab die rothe Eisenreaction und das in der Kälte lösliche, in der Hitze unlösliche Kupfersalz. Von Krystallwasser wurden sowohl eines als auch zwei Molecüle gefunden. Ihre Eigenschaften stimmen demnach mit der Berberonsäure, die Fürth's Ausgangsproduct bildete bis auf den Schmelzpunkt, den er zu 243° angibt, überein. Da durch blosses Umkrystallisiren der der Säure zäh anhängende gelbe Körper sehr schwer wegzubringen ist, löste ich dieselbe in concentrirter Salzsäure und fällte sie daraus durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure, wobei ich eine rein weisse Substanz erhielt, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser wieder den Schmelzpunkt 235° zeigte; denselben fand ich auch bei Berberonsäure, die ich durch Zersetzung ihrer Salze gewonnen hatte.

**Darstellung der Pyridindicarbonsäure aus Berberonsäure.**

Zur Herstellung der Pyridindicarbonsäure aus Berberonsäure, welch erstere ich mit dem ihr oft beigelegten Namen Beronsäure der Kürze wegen im Folgenden bezeichne, wurde ein Gemenge von 10 *g* Berberonsäure, Essigsäure und Essigsäure-Anhydrid (2 : 1) durch sechs Stunden auf Siedetemperatur erhitzt, wobei Kohlensäure-Abspaltung durch vorgelegtes Barytwasser nachzuweisen war.

Da nach beendetem Erhitzen noch unveränderte Berberonsäure an der Reaction mit schwefelsaurem Eisen zu erkennen war, brachte ich das ganze Gemisch in Röhren, die zugeschmolzen und durch sechs Stunden auf 160° erhitzt wurden. Das Reactionsproduct löste ich nach dem Vertreiben der Essigsäure in viel heissem Wasser und versetzte es in einer geräumigen Schale mit reinem Bleicarbonat. Der Niederschlag der aus der braunen Flüssigkeit herausfiel, wurde abfiltrirt und so

lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Schwefelwasserstoff nur mehr eine leichte Braunfärbung erkennen liess. Das Bleisalz am Filter war gelblich, das Filtrat braun. Dieses, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferte eine sehr geringe Menge einer bräunlichen Substanz, deren Lösung mit Kupferacetat einen in der Hitze unlöslichen, in der Kälte löslichen, grünen Niederschlag gab. Es war demnach bei dieser Reaction keine irgendwie erheblichere Menge von Monopyridincarbonsäure entstanden. Das unlösliche Bleisalz, das am Filter geblieben war, zersetzte ich nach dem Suspendiren in Wasser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Dem Schwefelblei konnten durch mehrmaliges Auskochen noch zurückgehaltene Substanzmengen entzogen werden. Die, nach dem Einengen der so erhaltenen Lösungen, herausfallenden Krystalle waren gelb, liessen sich jedoch mittelst Blutkohle sehr leicht reinigen, und bildeten weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 249°. Nach dem Gange der Darstellung müssten nun diese Krystalle der Beronsäure entsprechen. In der That bemerkte ich auch, dass deren Mutterlauge beim Stehen an der Luft zunächst am Rande, später durch die ganze Flüssigkeit roth wurde. Ebenso war es auch mit feuchter Substanz; jedoch die reinste Partie mit dem constanten Schmelzpunkt von 249° zeigte diese Erscheinung nur in sehr geringem Masse. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0·2007 *g* Substanz lieferten 0·3674 *g* Kohlensäure und 0·0474 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet $C_7H_5NO_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 50·29 | 49 93 |
| H.......... | 2·99 | 2·63 |

Sie enthält kein Krystallwasser.

Die Eigenschaften, die Fürth für Beronsäure angibt: wasserfreie, farblose Krystalle, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht, in Alkohol schwer löslich, mit schwefelsaurem Eisen keine Färbung, Rothfärbung in feuchtem Zustande an der

Luft, sowie die Analyse, finden sich an der von mir dargestellten Säure alle wieder, hingegen differiren die Schmelzpunkte (bei Fürth 263°, bei mir 249°) beträchtlich.

Nun werde ich im Folgenden den Nachweis führen, dass die Beronsäure identisch ist mit Cinchomeronsäure und gerade für diese Säure existiren dreierlei verschiedene Angaben betreffs des Schmelzpunktes, von welchen sich zwei mit der meinigen und eine andere mit der Fürth's decken. Nämlich: Weidel und Schmidt,[1] wie auch Hoogewerf und van Dorp[2] 249—251°, Skraup[3] 258—259°, Öchsner de Coninck[4] 266—268° (bei 250° beginnend). Bei einer so grossen Divergenz der Angaben kann wohl diesem Unterschiede zwischen der von mir dargestellten Säure und der Beronsäure keine grosse Bedeutung beigelegt werden, umsoweniger, als diese Schmelzpunkte eigentlich Zersetzungspunkte sind, die je nachdem rascher oder langsamer erhitzt wird, sich nach oben oder nach unten verschieben.

Die soeben beschriebenen Eigenschaften dieser Säure passen vollkommen auf Cinchomeronsäure. Nun gibt die letztere mit Salzsäure eine eminent krystallisirende Verbindung, die zuerst von Skraup dargestellt und von v. Lang gemessen wurde.

Sie schien mir besonders geeignet, um damit den Nachweis der Identität von Beronsäure mit Cinchomeronsäure zu führen.

Ich habe zu diesem Behufe den reinsten Theil der Säure (von dem eine Partie zur Analyse gedient hatte) in Salzsäure aufgelöst und diese Lösung langsam über Schwefelsäure abdunsten lassen. Es schieden sich fächerförmig angeordnete Täfelchen aus, die trotz aller Vorsicht nicht in einen, für die Messung brauchbaren Zustand gebracht werden konnten. Erst nachdem ich diese Krystalle neuerdings in etwas verdünnterer Salzsäure gelöst hatte, erhielt ich nach allmälichem Abdunsten wohlausgebildete Krystalle, die Herr Dr. R. Köchlin, dem ich für seine liebenswürdige Mühewaltung hier meinen Dank

---

[1] Berl. Ber. XII, S. 1148.

[2] Ann. Chem. 204, S. 84.

[3] Berl. Ber. XV, S. 1507.

[4] Compt. rend. 91, S. 296, und Berl. Ber. XIII, S. 1996.

ausspreche, so freundlich war zu messen. Er theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Die mir zur Messung behufs Constatirung der Identität mit den von Lang gemessenen Krystallen der Verbindung $C_7H_5NO_4 \cdot HCl$ übergebenen Krystalle sind monosymmetrisch und zeigen folgende Combination:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | (100) | (001) | (110) | (120) | (590) |
| Lang fand | — | (001) | (110) | — | (590) |

überdies konnte ich eine nicht messbare Pyramide in der Zone {110·001} beobachten. Die Krystalle sind ausgezeichnet spaltbar nach (100), unvollkommen nach (110). Die Messungen von neun Krystallen ergaben im Mittel:

| | Köchlin gemessen | von Lang gemessen | von Lang berechnet |
|---|---|---|---|
| (110) : $(1\bar{1}0)$ | 86°13' | 86°44' | — |
| (110) : (120) | 18°42' | — | 18°43⅓' |
| (110) : (590) | 16°27' | 16° 8' | 16°10' |
| (110) : (001) | 82°30' | 82°56' | — |

Die von Lang gerechneten Elemente sind: $a : b : c =$ $0 \cdot 9584 : 1 : ?$ $ac = 99°45'$.

Nachdem die Krystalle fächerförmige Aggregate sind und infolge dessen sehr schwankende und unsichere Werthe ergeben, kann die Übereinstimmung der Winkel von Lang's mit meinen als genügend und die Identität als festgestellt betrachtet werden.«

Von der Substanz, deren einer Theil gemessen worden war, wurde ein anderer zu einer Verbrennung und ein dritter zur Chlorbestimmung verwendet.

I. 0·2130 *g* Substanz gaben 0·3216 *g* Kohlensäure und 0·0605 *g* Wasser.

II. 0·2130 *g* Substanz gaben 0·1474 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet $C_7H_5NO_4.HCl$ | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | I | II |
| C ........ | 41·27 | — | 41·18 | — |
| H .. .... | 2·94 | — | 3·15 | — |
| Cl ........ | — | 17·44 | — | 17·12 |

Es ist demnach die Beronsäure identisch mit Cinchomeronsäure.

Diese Säure ist als Zersetzungsproduct dreier verschiedener Pyridintricarbonsäuren möglich, nämlich derjenigen, welche in Stellung β und γ je ein Carboxyl haben. Die dem dritten Carboxyl in der Berberonsäure anzuweisenden Stellungen sind durch die Thatsache, dass diese Säure mit schwefelsaurem Eisen die bekannte rothe Reaction gibt, auf die zwei, dem Stickstoff benachbarten beschränkt. Da nun aber feststeht, dass die Pyridintricarbonsäure (α β γ) mit Berberonsäure nicht identisch ist, bleibt als einzige zulässige Annahme für die letztere, dass ihre Carboxyle in α'βγ angeordnet sind.

Ich habe mich bemüht, das Resultat dieser Schlussfolgerung experimentell zu bekräftigen, indem ich versuchte eine Spaltung der Berberonsäure in einem, diesem Zwecke dienlichen Sinne durchzuführen. Da mir dieselbe nur in geringen Quantitäten zur Verfügung stand, machte ich zunächst mit Cinchomeronsäure einen orientirenden Versuch.

**Zerfall der Cinchomeronsäure beim Erhitzen mit Chinolin.**

Wie bekannt, liefert diese Säure, für sich erhitzt, ein Gemenge von Isonicotinsäure und Nicotinsäure.[1] Ihr saures Natriumsalz zerfällt nach Skraup[2] bei höherer Temperatur unter Bildung von Isonicotinsäure (γ Pyridincarbonsäure).

Diese Zersetzungen liefern beide die Isonicotinsäure in ziemlich geringen Mengen, und zwar erhält man beim Erhitzen der Cinchomeronsäure für sich kaum mehr, als 20 % an

[1] Hoogewerf und van Dorp, Ann. Chem. 207, S. 221.
[2] Akad. Ber.

Isonicotinsäure, während die Hauptmenge Nicotinsäure ist. Nicht viel günstiger ist die Ausbeute beim Erhitzen des sauren Natriumsalzes, denn auch hier werden nur circa 25 % an Isonicotinsäure gebildet, indem hauptsächlich Nicotinsäure entsteht.

Das Erhitzen der Cinchomeronsäure mit Essigsäure und Essigsäure — Anhydrid, wobei ebenfalls eine totale Spaltung in Pyridinmonocarbonsäuren eintritt, liefert vorwiegend Nicotinsäure.

Günstigere Resultate habe ich erzielt durch Erwärmen der Cinchomeronsäure mit Chinolin.

3·5 *g* der Säure mit 18 *g* vollkommen trockenen und durch Destillation gereinigten Chinolins wurden am Rückflusskühler erhitzt. Zunächst erfolgte Lösung der Säure und bei circa 200° war ein leichtes Aufschäumen und Trübung des vorgelegten Barytwassers zu bemerken. Nach beendeter Reaction wurde das überschüssige Chinolin durch Wasserdampf abgetrieben und die zurückbleibende dunkelbraune Masse nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Thierkohle entfärbt. Aus der klaren Lösung erhielt ich Krystalle vom Schmelzpunkt 305° und in bei weitem geringerer Menge solche von niedrigerem Schmelzpunkte.

Die ersteren wurden analysirt und zwar gaben:

0·2954 *g* Substanz, 0·6321 *g* Kohlensäure und 0·1076 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet $C_6H_5NO_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ........ | 58·53 | 58·36 |
| H ........ | 4·06 | 4·04 |

Kein Krystallwasser.

Das Reactionsproduct war demnach Isonicotinsäure und erreichte circa 34 % der in Arbeit genommenen Menge Cinchomeronsäure.

**Zersetzung des Dinatriumsalzes der Berberonsäure.**

Der Verlauf der Zersetzung von Cinchomeronsäure in Chinolin liess hoffen, dass Berberonsäure, analog behandelt,

Producte liefern würde, die zum Nachweis der Stellung ihres α Carboxyls tauglich wären. Andererseits stand zu befürchten, dass die Zersetzung zu weit gehen könnte, selbst bei sorgfältiger Regulirung der Temperatur, und zum Constitutionsnachweis unbrauchbare Monocarbonsäuren entstehen würden.

Deshalb zog ich vor zwei Carboxyle der Berberonsäure mit Natrium abzusättigen, so dass nur das dritte, freie Carboxyl in Reaction treten konnte.

Es wurden deshalb 9 *g* Berberonsäure auf das Dinatriumsalz verarbeitet, dieses bei 180° getrocknet, mit der fünffachen Menge reinen, trockenen Chinolins versetzt und auf Siedetemperatur des letzteren durch sechs Stunden erhalten. Dabei war die Kohlensäureentwickelung sehr gering und die Aufarbeitung des Reactionsproductes ergab eine Säure, die ein Molecül Krystallwasser enthielt und bei der Analyse die folgenden Werte lieferte:

0·2378 *g* Substanz gaben 0·3954 *g* Kohlensäure und 0·0499 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet ($C_8H_5NO_6$) | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 45·49 | 45·34 |
| H | 2·36 | 2·31 |

Der Schmelzpunkt war 234°. Es war also die Berberonsäure unverändert geblieben.

Da dies offenbar auf die zu niedrige Temperatur zurückzuführen war, wiederholte ich den Versuch mit Zusatz von Diphenylamin, um durch Steigerung der Siedetemperatur eine energischere Reaction zu erreichen. Es wurde hiedurch eine Erhöhung des Siedepunktes auf 260° bewirkt.

Als der vorgelegte Kaliapparat nur mehr sehr unbedeutende Gewichtszunahme erkennen liess, stellte ich das Erhitzen ein. Beim Auseinandernehmen des Apparates war in dem Kolben, der das Reactionsproduct enthielt, starker Pyridingeruch wahrzunehmen. Die Schwefelsäure, durch welche die Kohlensäure streichen musste, bevor sie zur Kalilauge gelangte, gab

mit Alkali im Überschuss versetzt und erhitzt, diesen Geruch in noch bedeutenderem Maasse.

Chinolin und Diphenylamin, durch Extraction mittelst Äther entfernt, liessen eine dunkelbraune Substanz zurück, die bis auf einen geringen Rest einer schmierigen Masse in heissem Wasser löslich war. Die Lösung gab mit Bleiacetat eine gelbliche Fällung, die nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine weisse krystallinische Substanz lieferte. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser wurden Krystalle von dem Schmelzpunkt 234° erhalten. Sie hatten ein Molekül Krystallwasser und gaben in wässeriger Lösung die rothe Reaction mit schwefelsaurem Eisen.

Bei der Elementaranalyse fand ich, dass 0·2237 *g* der Substanz 0·3824 *g* Kohlensäure und 0·566 *g* Wasser lieferten.

In 100 Theilen:

| | Berechnet $(C_8H_5NO_6)$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C..... .... | 45·49 | 46·62 |
| H.......... | 2·36 | 2·82 |

Die Analyse zeigt, dass hier ein Gemenge von unveränderter Berberonsäure mit Pyridindicarbonsäure oder mit Pyridinmonocarbonsäure vorliegt.

Aus diesem Gemisch versuchte ich auf verschiedene Weise die Componenten rein zu erhalten. Unter anderem habe ich mich bemüht, Cinchonmeronsäure daraus abzuscheiden mit Hilfe ihrer Salzsäureverbindung, ohne jedoch dabei etwas zu erreichen.

Weiters habe ich das Gemenge in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid versetzt und längere Zeit stehen lassen. Hiebei hat sich ein geringes Quantum gelblicher Krystalle abgeschieden, die ihrem Aussehen nach als Platindoppelverbindung von Pyridinmonocarbonsäure anzusehen sind.

Jedenfalls gelang es durch Behandlung des Dinatriumsalzes mit Chinolin nicht, die Spaltung in einem anderen Sinne herbeizuführen, da, wie die Versuche gezeigt haben, bei der angewendeten Temperatur die Berberonsäure eine tiefergehende

Zersetzung erleidet, indem ein Theil derselben total zerfällt unter Bildung von Pyridin und Kohlensäure.

### Untersuchung von *B*.

Bei der Oxydation von Berberin bildet sich nach Angabe Weidel's ausser Berberonsäure noch eine sehr geringe Menge eines Nitroproductes. Dieser Körper, der offenbar seiner gelben Farbe wegen für einen Nitrokörper gehalten wurde, ist nie genau untersucht worden. Da nun die gelb gefärbte Partie *B* immerhin in solcher Menge erhalten wurde (5 *g*), dass sich eine nähere Untersuchung lohnte, beschäftigte ich mich eingehender mit derselben, umsomehr, als darin der Nitrokörper vermuthet werden musste.

Sie erwies sich als löslich in heissem Wasser, wurde von Alkohol wenig, Äther gar nicht aufgenommen. Viermalige Extraction mit heissem Alkohol gab eine gelb gefärbte Lösung und einen schwach gelblichen Rückstand. Dieser, aus Wasser umkrystallisirt, lieferte gelbe Nadeln, von welchen sich auch aus dem alkoholischen Extract eine kleine Menge isoliren liess. Aus diesen Nadeln erhielt ich nach dem Reinigen mit Blutkohle eine weisse krystallinische Substanz von dem Schmelzpunkt 249°, die bei 100° keinen Gewichtsverlust zeigte:

0·2002 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3592 *g* Kohlensäure und 0·0545 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet ($C_7H_5NO_4$) | Gefunden |
|---|---|---|
| C........ | 50·29 | 48·93 |
| H........ | 2·99 | 3·03 |

Die wässerige Lösung reagirte nicht mit schwefelsaurem Eisen. Da die erhaltenen Resultate nicht genügten, um die vermuthete Identität mit Cinchomeronsäure nachzuweisen, verwerthete ich die früher gemachten Erfahrungen über Zersetzung dieser Säure in Chinolin, um den erstrebten Nachweis zu führen. $2^1/_2$ *g* der Substanz kamen in Verwendung und lieferten ein Reactionsproduct, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser,

soweit der Schmelzpunkt ein Urtheil erlaubte aus Isonicotinsäure bestand, die mit etwas Nicotinsäure vermengt war. Ich benützte die, von Weidel und Herzig[1] angegebene Thatsache, dass die erstere in Alkohol schwer, die andere leicht löslich ist, zur weiteren Trennung und erhielt Krystalle von dem Schmelzpunkt 305—306°.

0·2518 *g* dieser Substanz gaben bei der Elementaranalyse 0·5389 Kohlensäure und 0·0995 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet ($C_6H_5NO_2$) | Gefunden |
|---|---|---|
| C........ | 58·53 | 58·37 |
| H........ | 4·06 | 4·39 |

Sie enthält kein Krystallwasser.

Die so erhaltene Isonicotinsäure gestattet den Schluss, dass der Theil *B* unreine Cinchomeronsäure war.

Da trotz aller Sorgfalt kein Nitrokörper zu finden war, kann wohl angenommen werden, dass bei der Oxydation von Berberin mit Salpetersäure kein solcher entstanden war.

Das Auftreten der Cinchomeronsäure als Oxydationsproduct des Berberins kann man entweder durch die Annahme erklären, dass sie direct aus diesem entsteht, oder auch, dass die zunächst gebildete Berberonsäure bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure, ganz so, wie beim Erhitzen mit Essigsäure, in Cinchomeronsäure und Kohlensäure zerfällt.

---

W. H. Perkin[2] jun. hat aus den Resultaten, die er bei Oxydation des Berberins erhielt, den Schluss gezogen, dass dieses Alkaloïd in Bezug auf seine Constitution mit Papaverin[3] und Narcotin[4] verwandt, und schliesslich als ein Derivat des Isochinolins zu betrachten ist.

[1] Monatsh. f. Chem. 1, S. 41.

[2] Berl. Ber. XXII, Ref. 294.

[3] Goldschmied, Monatsh. f. Chem. 9, S. 350.

[4] Roser, Ann. Chem. 254, S. 357.

Diese Annahme findet in der Bildung der Berberonsäure, welche als Spaltungsproduct Cinchomeronsäure liefert, und in dem Umstande, dass bei der Oxydation des Berberins mit Salpetersäure möglicherweise auch direct diese Pyridindicarbonsäure entsteht, insofern eine Bestätigung, als man weiss, dass Isochinolin, beziehungsweise dessen Derivate bei der Oxydation auch Cinchomeronsäure liefern.

---

Ich erfülle schliesslich eine Pflicht aufrichtiger Dankbarkeit, indem ich Herrn Prof. Weidel für seine vielfache, werthvolle Unterstützung, und die guten Rathschläge, durch die er mich in der Arbeit förderte, an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

# Über die Dissociation der Ferriphosphate durch Wasser und Salzlösungen

von

Dr. Br. Lachowicz,

*Privatdocent an der k. k. Universität Lemberg.*

Über die Eigenschaften und das Verhalten der Ferriphosphate gegenüber anderen Körpern liegen nur spärliche Untersuchungen vor. Bezüglich des orthophosphorsauren Eisenoxyds finden wir in der betreffenden Literatur Angaben über die Unlöslichkeit desselben in Wasser und Essigsäure, seiner Löslichkeit in Mineralsäuren, dann Weinsäure und Citronensäure. Ausser diesen, als erwiesen angenommenen Thatsachen, finden sich noch die Angaben von Senft,[1] dass das huminsaure Ammon die Löslichkeit des Eisenphosphats befördert und von de Luna,[2] nach welchem das Eisenphosphat durch Kalium-, Natrium- und Ammonsalze leichter löslich wird. In Betreff seiner Unlöslichkeit in Wasser gibt Bergmann an, dass ein Theil Eisenphosphat in 1500 Theilen kochenden Wassers sich auflöst und im »Ausf. Lehrbuche der Chemie« von Michaelis findet sich noch eine Angabe, dass ein Theil Eisenphosphat in 12000 Theilen kohlensäurehältigem Wasser (ein Volumen Wasser, zwei Volumen $CO_2$) sich auflöst. Endlich findet sich noch in den Berichten d. d. ch. Ges. 1880, S. 2402 eine Notiz über den Vortrag des Herrn Kostitscheff in St. Petersburg, welcher die Vermuthung aussprach, dass das Eisenphosphat in Gegenwart von kohlensaurem Calcium, besonders von doppeltkohlensaurem Calcium durch Wasser zersetzt wird.

---

[1] Gesteins- und Bodenkunde, 1877, 329.

[2] Heiden, Lehrbuch der Düngemittel, 2. Aufl. 494.

Im Nachstehenden erlaube ich mir die Resultate mitzutheilen, die ich gelegentlich der Untersuchung des Verhaltens der Ferriphosphate gegenüber anderen Körpern für das orthophosphorsaure Eisenoxyd gesammelt habe.

Zum Zwecke der erwähnten Untersuchung trachtete ich vor allem ein reines Präparat von Eisenphosphat zu erhalten. Ich habe nach den bekannten Methoden aus Eisenchlorid und Natriumphosphat (1 : 2) mehrere Male das Eisenphosphat darzustellen versucht, niemals aber einen Körper von der theoretischen Formel $FePO_4$ erhalten. Es finden sich in der die Darstellung des orthophosphorsauren Eisenoxyds betreffenden Literatur auch verschiedene Angaben. Schon Gmelin erwähnt in seinem Handbuche der Chemie, dass das durch Ausfällen des Eisenchlorids mit gewöhnlichem, phosphorsauren Natron dargestellte Salz der theoretischen Formel $FePO_4$ nicht entspreche. Nach Winkler,[1] Heidenreich[2] und Struve[3] ist das aus neutraler Lösung gefällte Salz, nach Wackenroder,[4] Ludwig und Mohr[5] das aus essigsaurer Lösung gefällte das normale Phosphat, während Fresenius und Will[6] letzterem die Formel $3\,P_2O_5 . 2\,Fe_2O_3$ geben.

Es wurden daher auf verschiedene Weise dargestellte Präparate untersucht, wobei es sich herausstellte, dass ein Salz von der Formel $FePO_4$ nur zufällig erhalten werden kann, während sich gewöhnlich ein Niederschlag von grösserem oder geringerem Gehalte an Phosphorsäure bildet. So zum Beispiel war die Zusammensetzung der drei, bei ungleichen Bedingungen dargestellten Präparate, die folgende:

*a)* Das käufliche Eisenphosphat, fein gepulvert und mit Wasser mehrere Male ausgewaschen (kein Chlor gefunden) enthielt:

$$63 \cdot 72\%\ PO_4,\ 36 \cdot 51\%\ Fe.$$

---

[1] Jahresb. pr. Pharm. 5, 337.
[2] Jahresb. 1861, 306.
[3] N. Petersb. Akad. Bull. I., 465.
[4] Archiv. Pharm. (2) 53, S. 1.
[5] Zeitschr. an. Ch. 2., 250.
[6] Ann. Ch. 50, 379.

Die Formel $FePO_4$ verlangt:

$$62 \cdot 91\% \ PO_4, \ 37 \cdot 08\% \ Fe.$$

*b)* Der aus heisser Lösung von Eisenchlorid und Binatriumphosphat (1 : 2), unter Zusatz von Ammon bis zur neutralen Reaction, ausgefällte Niederschlag, enthielt nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, bis kein Chlor mehr im Abflusswasser nachgewiesen werden konnte:

$$64 \cdot 41\% \ PO_4, \ 34 \cdot 26\% \ Fe.$$

*c)* Ein anderes Präparat wurde dargestellt beim Überschuss von phosphorsaurem Natron. Der abfiltrirte Niederschlag wurde in grösserer Menge Wasser zwei Stunden lang gekocht, filtrirt und noch so lange mittelst Aufschlämmens in heissem Wasser gewaschen, bis kein Chlor mehr nachweisbar war. Im Mittel wurde gefunden:

$$53 \cdot 89\% \ PO_4, \ 42 \cdot 17\% \ Fe.$$

Die verschiedene Zusammensetzung dieser, sowie anderer Präparate, die analysirt wurden, sowie der Umstand, dass der anfänglich weiss gefärbte Niederschlag nach längerem Behandeln mit Wasser allmälig braun wird, führten auf den Gedanken, es könne das Wasser von wesentlichem Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlages sein, was auch durch die nachstehende Untersuchung bestätigt wurde.

## Einwirkung von Wasser.

Die Untersuchung der Einwirkung von Wasser wurde derart ausgeführt, dass das unter *b)* beschriebene Eisenphosphat längere Zeit und bei verschiedener Temperatur der Einwirkung von Wasser ausgesetzt und viermal in verschiedenem Einwirkungsstadium analysirt wurde. Die Untersuchung wurde somit auf vier Versuche getheilt:

Im ersten Versuch wurde das erwähnte Präparat von Eisenphosphat in fünfzigfacher Menge Wassers aufgeschlämmt, 24 Stunden stehen gelassen, filtrirt und diese Operation zehnmal wiederholt. Beim jedesmaligen Filtriren röthete das Ablaufwasser deutlich das Lackmuspapier, und während es jedesmal beträcht-

liche Mengen von Phosphorsäure enthielt, war das Eisen kaum mittelst Schwefelcyankalium nachzuweisen.

Im zweiten Versuche wurde das auf obige Weise gewaschene Eisenphosphat noch fünfmal mit derselben Menge Wassers zwei bis drei Stunden auf dem Sandbade gekocht und jedesmal gleich darauf filtrirt.

Der dritte Versuch war die Wiederholung des zweiten. Das nach der letzten Operation resultirende Eisenphosphat wurde im vierten Versuch noch so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Ablaufwasser mit Ammon und Magnesiamixtur versetzt, in der ersten Viertelstunde keinen nachweisbaren Niederschlag absetzte.

Die Analysen dieser vier Einwirkungsproducte von Wasser auf Eisenphosphat sind in der nachstehenden Tafel zusammengestellt.

| Nr. des Versuches | Analysirte Menge des Eisen-phosphats | Zusammensetzung der Rückstände | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $P_2O_5$ als $Mg_2P_2O_7$ gewogen | $Fe_2O_3$ | $P_2O_5$% | $Fe_2O_3$% |
| 1 | 0·1623 | 0·1170 | 0·0894 | 46·33 | 55·08 |
| 2 | 0·1556 | 0·1099 | 0·0868 | 45·17 | 55·78 |
| 3 | 0·1875 | 0·1248 | 0·1097 | 42·56 | 58·49 |
| 4 | 0·1760 | 0·1095 | 0·1091 | 39·82 | 61·98 |

Das im Versuche 4 resultirende Eisenphosphat nähert sich, seinen Bestandtheilen nach, der Formel: $3\,Fe_2(PO_4)_2 + Fe_2O_3$, welche:

$P_2O_5$ ............. 40·07%,
$Fe_2O_3$ ........... 60·20

verlangt.

Da das im Versuche 4 analysirte Eisenphosphat längere Zeit mit Wasser stehen gelassen oder einige Stunden mit demselben gekocht noch immer Phosphorsäure an dasselbe abgab und da alle unter *a, b, c* erwähnten Präparate von Eisenphosphat sich in derselben Weise verhielten, d. i. beim Digeriren mit

Wasser ihre Phosphorsäure nach und nach verloren, wurde noch die Einwirkung von Wasser auf Eisenphosphat unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenhydroxyd untersucht.

Die Menge des zugesetzten Eisenhydroxyds hat soviel betragen, dass Gemische im Molekülen-Verhältniss:

$$6\ Fe_2(PO_4)_2 + Fe_2(OH)_6$$
$$Fe_2(PO_4)_2 + Fe_2(OH)_6$$
$$Fe_2(PO_4)_2 + 2\ Fe_2(OH)_6$$

eines nach dem anderen der Einwirkung von Wasser ausgesetzt wurden. Zur Untersuchung wurde das beim Versuch 2 beschriebene und analysirte Eisenphosphat genommen. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt.

| Nr. des Versuches | Menge des | | Menge des Wassers | Dauer der Einwirkung | In Lösung gegangene | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Eisenphosphats | Eisenoxyds | | | $P_2O_5$ als $Mg_2P_2O_7$ gewogen | $P_2O_5$ in Procenten | $Fe_2O_3$ |
| 5 | 1·466 | 0·122 | 500 $cm^3$ | 1 Stunde bei 100° | 0·0972 | 4·24 | Spuren |
| | 1·466 | 0·122 | 500 | 24 Stund. bei 20° | 0·0187 | 0·81 | » |
| 6 | 1·1728 | 0·6123 | 500 | 1 Stunde bei 100° | 0·0243 | 1·32 | » |
| 7 | 0·5864 | 0·6123 | 500 | | 0·0088 | 0·96 | » |

Aus diesen Versuchszahlen ergibt sich die Thatsache, dass obgleich das Wasser sehr wenig von Eisenphosphat auflöst, es in ungemein grösserer Menge zersetzt. Es wurde oftmals beobachtet, dass die Quantität des zersetzten Eisenphosphats bei einer und derselben Temperatur von der Menge des Wassers abhängt und dass die Zersetzung nicht weiter fortschreitet, wenn die in Lösung übergegangene Phosphorsäure aus dem Wirkungskreis nicht entfernt wird, dass somit die Massenwirkung des Wassers nach Erreichung eines chemischen Gleichgewichtes der auf einander wirkenden Körper sein Ende findet. Es ist selbstverständlich, wie dies auch obige Zahlen beweisen,



dass je mehr das Eisenphosphat zersetzt ist, oder je mehr Eisenhydroxyd sich schon im Niederschlage befindet, desto weniger von dem ersteren zersetzt wird, dass jedoch die Zersetzung immer, wenn auch nach und nach langsamer, fortschreitet und es kann angenommen werden, dass bei genügender Wassermenge die ganze Phosphorsäure dem Eisenphosphat entzogen werden kann.

### Einwirkung der Salze.

Zur Feststellung des Verhaltens des Eisenphosphats gegenüber anderen Factoren wurde dasselbe der Einwirkung verschiedener Salze ausgesetzt. Es konnte nämlich erwartet werden, dass die Anwesenheit der Salze die Zersetzung des Eisenphosphates entweder befördert oder sie hemmt oder aber eine grössere Löslichkeit desselben bewirkt.

Bezüglich der betreffenden Versuche muss vorausgeschickt werden, dass sie unter möglichst denselben Bedingungen, wie Temperatur, Reagentien, Gefässe und sonstige Hilfsmittel ausgeführt wurden. Das zur Untersuchung angewandte Eisenphosphat war im Versuch 2 beschrieben. Die Genauigkeit reichte nicht unter 0·0015 der angegebenen Zahlen. Die Versuchsfehler konnten entweder durch Schwanken der Temperatur (21—26°) entstehen oder dadurch, dass das Filtrirpapier, wenn auch immer dasselbe, einen Theil des fein vertheilten Eisenphosphates durchliess.

Ich habe so die Einwirkung von $NaHCO_3$, $Na_2CO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, $Na_2SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $NaC_2H_3O_2$, KCl, NaCl, $NH_4Cl$, $NaNO_3$, $CaH_2(CO_3)_2$ untersucht und gefunden, dass die Lösungen je nach der Natur der Salze die Dissociation befördern oder hemmen.

Bei jedem Versuch wurden die den 4 *g* $NaHCO_3$ äquivalente Mengen der Salze in 1000 $cm^3$ Wasser aufgelöst, in dieser Lösung 0·5864 *g* Eisenphosphat suspendirt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und öfterem Umrühren stehen gelassen. Das Filtrat zur Trockene abgedampft, in einigen Tropfen Salzsäure aufgelöst, wurde analysirt. Die Phosphorsäure wurde mittelst Weinsäure und Magnesiamixtur vom Eisen getrennt.

Ausser den angeführten Salzlösungen wurde behufs Vergleichung im Versuch 8 die Einwirkung von reinem Wasser und im Versuch 9 die Einwirkung von mit $CO_2$ gesättigtem Wasser auf dieselbe Menge Eisenphosphates und bei denselben Bedingungen untersucht. Die diesbezüglichen Resultate finden sich in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

| Nr. des Versuches | Salzlösung in 1000 $cm^3$ Wasser | Dauer der Einwirkung | Menge des Eisenphosphats | Gelöste $P_2O_5$ als $Mg_2P_2O_7$ gewogen | Gelöstes $Fe_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 8 | reines Wasser | 24 Stunden | I. 0·5864 | 0·0066 | 0·0026 |
| | | | II. 0·5864 | 0·0054 | 0·0024 |
| 9 | mit $CO_2$ gesättigtes Wasser | | I. 0·5864 | 0·0062 | 0·0036 |
| | | | II. 0·5864 | 0·0051 | 0·0039 |
| | | | III. 0·5864 | 0·0060 | 0·0028 |
| 10 | 4 $g$ $NaHCO_3$ | | I. 0·5864 | 0·0241 | 0·0044 |
| | | | II. 0·5864 | 0·0237 | 0·0040 |
| 11 | 5·046 $g$ $Na_2CO_3$ | | I. 0·5864 | 0·2971 | 0·0016 |
| | | | II. 0·5864 | 0·2942 | 0·0020 |
| 12 | 2·284 $g$ $(NH_4)_2CO_3$ | | I. 0·5864 | 0·0222 | 0·0026 |
| | | | II. 0·5864 | 0·0235 | 0·0021 |
| 13 | 6·761 $g$ $Na_2SO_4$ | | I. 0·5864 | 0·0081 | 0·0015 |
| | | | II. 0·5864 | 0·0091 | 0·0022 |
| 14 | 6·364 $g$ $(NH_4)_2SO_4$ | | I. 0·5864 | 0·0062 | 0·0021 |
| | | | II. 0·5864 | 0·0061 | 0·0019 |

| Nr. des Versuches | Salzlösung in 1000 $cm^3$ Wasser | Dauer der Einwirkung | Menge des Eisenphosphates | Gelöste $P_2O_5$ als $Mg_2P_2O_7$ gewogen | Gelöstes $Fe_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 6·476 *g* $NaC_2H_3O_2$ | 24 Stunden | I. 0·5864<br>II. 0·5864 | 0·0141<br>0·0137 | 0·0016<br>0·0020 |
| 16 | 5·624 *g* KCl | | I. 0·5864<br>II. 0·5864 | 0·0056<br>0·0059 | 0·0020<br>0·0025 |
| 17 | 4·410 *g* NaCl | | I. 0·5864<br>II. 0·5864 | 0·0058<br>0·0060 | 0·0022<br>0·0020 |
| 18 | 4·029 *g* $NH_4Cl$ | | I. 0·5864<br>II. 0·5864<br>III. 0·5864 | 0·0048<br>0·0054<br>0·0051 | 0·0032<br>0·0025<br>0·0022 |
| 19 | 6·464 *g* $NaNO_3$ | | I. 0·5864<br>II. 0·5864 | 0·0045<br>0·0051 | 0·0025<br>0·0029 |
| 20 | 1·132 *g* $CaH_2(CO_3)_2$ | | I. 0·5864<br>II. 0·5864 | 0·0069<br>0·0078 | 0·0035<br>0·0034 |

woraus sich im Mittel und in Procenten nachstehende Mengen der in Lösung gegangenen Phosphorsäure und Eisenoxyds berechnen:

| Nr. des Versuches | Salzlösung | Gelöste $P_2O_5$ % | Gelöstes $Fe_2O_3$ % |
|---|---|---|---|
| 8 | reines Wasser | 0·65 | 0·43 |
| 9 | mit $CO_2$ gesättigt | 0·61 | 0·58 |
| 10 | $NaHCO_3$ | 2·59 | 0·72 |
| 11 | $Na_2CO_3$ | 32·24 | 0·31 |
| 12 | $(NH_4)_2CO_3$ | 2·46 | 0·39 |

| Nr. des Versuches | Salzlösung | Gelöste $P_2O_5$ % | Gelöstes $Fe_2O_3$ % |
|---|---|---|---|
| 13 | $Na_2SO_4$ | 0·93 | 0·31 |
| 14 | $(NH_4)_2SO_4$ | 0·68 | 0·34 |
| 15 | $NaC_2H_3O_2$ | 1·50 | 0·31 |
| 16 | KCl | 0·63 | 0·39 |
| 17 | NaCl | 0·65 | 0·35 |
| 18 | $NH_4Cl$ | 0·54 | 0·44 |
| 19 | $NaNO_3$ | 0·52 | 0·46 |
| 20[1] | $CaH_2(CO_3)_2$ | 0·80 | 0·58 |

Viel deutlicher treten die Unterschiede in der Einwirkung mancher Salze bei höherer Temperatur hervor. Ich habe je 0·2254 *g* desselben Eisenphosphats drei Viertelstunden lang einmal mit 80 *cm*³ reinen Wassers und dann mit 6% Lösungen von $K_2SO_4$, $NH_4Cl$, NaCl am Rückflusskühler gekocht. Die in Lösung gegangene Phosphorsäure wurde gewogen. Die nachstehende Tabelle gibt die Unterschiede in der Einwirkung obiger Salze an:

| Nr. des Versuches | Menge des Eisen-phosphats | 6% Salz-lösung in 80 *cm*³ Wasser | Dauer der Ein-wirkung | Gelöste $P_2O_5$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | als $Mg_2P_2O_7$ gewogen | in Procenten |
| 21 | 0·2254 | — | ³/₄ Stunden bei 100° | 0·0090 | 2·57 |
| 22 | 0·2254 | $K_2SO_4$ | | 0·0107 | 3·01 |
| 23 | 0·2254 | $NH_4Cl$ | | 0·0052 | 1·46 |
| 24 | 0·2254 | NaCl | | 0·0067 | 1·90 |

[1] Die Menge des doppelt kohlensauren Calciums steht in keinem Verhältniss zu den Mengen anderer Salze.

Zuletzt wurde noch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Eisenphosphat bei Gegenwart von frisch gefälltem Eisenhydroxyd untersucht. Das Verhältniss der beiden letzten entsprach der Formel $Fe_2(PO_4)_2 + Fe_2(OH)_6$. Der Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt, wie der Versuch Nr. 6.

| Nr. des Versuches | Menge des | | Salzlösung in 500 $cm^3$ Wasser | Dauer der Einwirkung | Gelöste $P_2O_5$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Eisenphosphats | Eisenoxyds | | | als $Mg_2P_2O_7$ gewogen | in Procenten |
| 6 | 1·1728 | 0·6123 | reines Wasser | 1 Stunde bei 100° | 0·0243 | 1·32 |
| 25 | 1·1728 | 0·6123 | 1 $g$ $(NH_4)_2CO_3$ | | 0·0465 | 2·54 |

## Einwirkung von Huminsäuren.

Ungelöste Huminsäure[1] wirkt auf Eisenphosphat bei Gegenwart von Wasser nicht ein. Zur Lösung derselben wurde doppeltkohlensaures Natron und kohlensaures Ammon angewandt; da jedoch dieselben schon allein ziemlich stark auf Eisenphosphat einwirken, war es angezeigt, zur Bestimmung der Einwirkung der ersteren, Versuche mit und ohne Huminsäure auszuführen.

Im Versuch Nr. 10 wurde die Einwirkung von 4 $g$ $NaHCO_3$ in 1000 $cm^3$ Wasser auf Eisenphosphat untersucht. Bei denselben Bedingungen unter Zusatz von Huminsäure wurde der Versuch Nr. 26 ausgeführt. In beiden anderen Versuchen, Nr. 27 und 28 wurde die Einwirkung von 25 Tropfen einer 10%igen Lösung von kohlensaurem Ammon,[2] in 1000 $cm^3$ Wasser aufgelöst, mit und ohne Zusatz von 0·431 $g$ Huminsäure untersucht. Die nachstehende Tabelle stellt die Resultate zusammen:

---

[1] Nach Mulder dargestellt (Ann. Ch. 36, 243).

[2] Die kleinste Menge von kohlensaurem Ammon, die zur Lösung von 0·431 $g$ Huminsäure nothwendig war.

| Nr. des Versuches | Salzlösung in 1000 $cm^3$ Wasser | Menge des Eisenphosphats | Menge der Huminsäure | Gelöste | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $P_2O_5$ als $Mg_2P_2O_7$ gewogen | $Fe_2O_3$ |
| 10 | 4 $g$ $NaHCO_3$ | I. 0·5864 | — | 0·0241 | 0·0044 |
| | | II. 0·5864 | — | 0·0237 | 0·0040 |
| 26 | | I. 0·5864 | 0·1724 | 0·0243 | 0·0055 |
| | | II. 0·5864 | 0·1724 | 0·0257 | 0·0059 |
| 27 | 25 Tropfen 10% Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ | I. 0·5864 | 0·431 | 0·0227 | 0·0081 |
| | | II. 0·5864 | 0·431 | 0·0212 | 0·0083 |
| 28 | | I. 0·5864 | — | 0·0190 | 0·0029 |
| | | II. 0·5864 | — | 0·0182 | 0·0021 |

woraus sich im Mittel und in Procenten die in Lösung gegangene Phosphorsäure und Eisenoxyd berechnen:

| Nr. des Versuches | Salzlösung | Menge der Huminsäure | Gelöste | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $P_2O_5$ % | $Fe_2O_3$ % |
| 10 | $NaHCO_3$ | — | 2·59 | 0·72 |
| 26 | | 0·1724 | 2·73 | 0·97 |
| 27 | $(NH_4)_2CO_3$ | 0·431 | 2·38 | 1·39 |
| 28 | | — | 2·01 | 0·42 |

## Zusammenstellung.

Wie schon erwähnt wurde, findet die ungleiche Zusammensetzung der auf verschiedene Weise dargestellten Eisenphosphatpräparate ihre Erklärung in der zersetzenden Einwirkung des Wassers. Die letztere hängt, ausser von der Temperatur, von der Menge des Wassers und des ausgeschiedenen

Eisenhydroxydes ab, welche beide in das Gleichgewicht der Einwirkung zu kommen trachten, muss somit als eine Massenwirkung angesehen werden. Dass diese Zersetzung des Eisenphosphates in der angegebenen Richtung immer weiter fortschreitet, beweist der Umstand, dass die Phosphorsäure beim Ausspülen mit Wasser, sogar bei Gegenwart eines Überschusses von freiem Eisenhydroxyd in die Lösung übergeht, während von dem Eisenoxyd kaum Spuren nachzuweisen sind.

Es war zu erwarten, dass die Anwesenheit der Salze eine Änderung in der Einwirkung des Wassers hervorbringen wird. Die einen Salze befördern die Zersetzung, die anderen hemmen sie sogar, die anderen wiederum wirken lösend ein. Es fällt gleich auf, dass die Lösungen von alkalisch reagirenden Salzen eine Zersetzung des Eisenphosphates in viel grösserem Grade bewirken als das reine Wasser und dass diese zersetzende Einwirkung mit der alkalischen Natur der betreffenden Salze zu wachsen scheint. An diese Salze muss man auch die Sulfate der Alkalien anreihen, welche, wenn auch in sehr kleinem Grade, dennoch in einer, besonders in der Wärme nachweisbarer Menge die zersetzende Wirkung des Wassers verstärken. Dass diese zersetzende Wirkung des Wassers, welche auf der Ausscheidung von Eisenhydroxyd beruht, durch den alkalischen Charakter der Salze bewirkt wird, und nicht eine specielle Eigenschaft zum Beispiel kohlensaurer Salze ist, beweist am besten die Einwirkung von essigsaurem Natron, welchem eine ziemlich starke alkalische Restenergie zugeschrieben werden muss.

Den schlagendsten Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung gibt die Einwirkung des Dinatriumphosphates auf normales Eisenphosphat. Das Dinatriumphosphat besitzt bekanntlich einen alkalischen Charakter, der sogar so stark auftritt, dass das Salz das rothe Lackmuspapier bläut. Wird nun Eisenphosphat mit einer nicht zu verdünnten Dinatriumphosphatlösung gekocht, so bemerkt man schon nach einigen Minuten das Braunwerden des ersteren, welches theilweise und in der Art zersetzt wird, dass das Product relativ viel weniger Phosphorsäure enthält als der ursprüngliche Körper.

0·2254 *g* des im Versuch Nr. 2 beschriebenen Eisenphosphates eine Stunde lang mit 80 $cm^3$ einer 2% igen wässerigen

Lösung von $Na_2HPO_4$ gekocht, gaben ein Product, welches, mit Wasser dreimal rasch ausgewaschen, analysirt wurde.

0·0717*g* schwach geglühter Substanz gaben 0·0441 $Mg_2P_2O_7$ und 0·0411 $Fe_2O_3$.

In 100 Theilen:

| | | Ursprüngliche Zusammensetzung |
|---|---|---|
| $PO_4$ | 52·57 | 60·37 |
| Fe | 40·02 | 39·01 |

Das Filtrat von dem Einwirkungsproduct enthielt nur minimale Spuren von dem Eisen.

Dieselbe Menge des Eisenphosphates mit reinem Wasser eine Stunde lang gekocht, gab ein Filtrat, in welchem nur 3·41% $PO_4$ gefunden wurde.

Eine andere Probe von Eisenphosphat wurde mit 5%iger Lösung von $Na_2HPO_4$ zwei Stunden lang gekocht und das Product mittelst Aufschlämmung mit heissem Wasser fünfmal gewaschen.

0·0379*g* der schwach geglühten Substanz gaben 0·0255*g* $FeO_3$ oder

in 100 Theilen:

Fe . . . . . . . . . . . 47·23,

während der höchste Procentgehalt an Eisen, welcher durch zehnmaliges Auswaschen mit heissem Wasser erreicht wurde (Versuch Nr. 4), 42·61% betragen hat.

Je stärker alkalisch der Körper ist, welcher auf Eisenphosphat einwirkt, desto mehr Phosphorsäure wird demselben entzogen. Es erklärt sich dadurch die stark zersetzende Einwirkung der Kalilauge, des Ammoniaks, sogar des Calciumhydroxydes, welches letztere, in einer seiner alkalischen Energie entsprechenden Menge zugesetzt, die ganze Phosphorsäure dem Eisenphosphat entzieht.

Was andere Salze, wie zum Beispiel Chloride der Alkalien, anbelangt, so lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob und

in welcher Richtung ihre Einwirkung erfolgt. Die Unterschiede in den Versuchszahlen liegen in den Grenzen der Versuchsfehler. Die Resultate der Einwirkung bei höherer Temperatur erlauben anzunehmen, dass die Chloride der Alkalien die zersetzende Wirkung des Wassers unterdrücken, und es ist vielleicht möglich, dass diese Salze, ihrem schwach sauren Charakter entsprechend mehr lösend auf das Eisenphosphat einwirken. Die Begründung dessen können wir in dem Verhalten des Eisenchlorides finden. Wie bekannt löst dieses saure Chlorid das Eisenphosphat in ziemlich grosser Menge auf, indem es im Gegensatz zum Dinatriumphosphat dem Eisenphosphat das Eisenoxyd entzieht.

In Betreff der Huminsäuren hat es sich herausgestellt, dass dieselben lösend auf das Eisenphosphat einwirken; dass jedoch der grössere Theil der Phosphorsäure, die in Lösung geht, durch die zersetzende Wirkung des Lösungsmittels ausgeschieden wird.

---

Fasst man die erhaltenen Resultate zusammen, so lässt sich manche Frage mit einiger Bestimmtheit beantworten. Die wichtigste, aus praktischer Rücksicht, wäre die Frage, ob sich die Phosphorsäure in einem an Eisenoxyd reichen Boden als Nährstoff für die Pflanzen verwerthen lässt und ob wir in dem sauren Wurzelsecret der Pflanzen den einzigen Factor einer Nutzbarmachung der an Eisen gebundenen Phosphorsäure suchen müssen.

# Über Euxanthonsäure und Euxanthon

von

**Dr. J. Herzig.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit habe ich[1] gezeigt, dass in gewisser Beziehung eine Ähnlichkeit im Verhalten des Euxanthons und der Quercetinderivate besteht insoferne, als beide gelbe in Kali unlösliche Alkylderivate liefern, welche noch eine Acetylgruppe aufnehmen können, wobei sie weisse Acetylalkylderivate bilden. Weiterhin ist es mir gelungen, zwei isomere Monoäthyleuxanthone darzustellen, welche sich von einander sehr wesentlich unterscheiden. Das Eine ist gelb und in Kalilauge unlöslich, während das Andere in rein weissen Krystallen erhalten wird und schon in verdünnter Kalilauge sich ganz leicht löst. Mit Rücksicht auf diese Analogie hätte man an eine ähnliche Constitution beider Körperclassen denken können, wenn sie sich nicht in Bezug auf die Einwirkung von Kalilauge so verschieden verhalten würden. Quercetin und seine Derivate zersetzen sich mit Kali sehr leicht, während sich das Euxanthon und dessen Äthylderivat gegen dieses Agens sehr resistent erwiesen haben. Der Gedanke, dass die Euxanthonsäure in dieser Richtung sich vielleicht dem Quercetin ähnlicher verhalten würde, lag nach den Angaben v. Baeyer's[2] sehr nahe, und ich habe daher schon damals ein eingehenderes Studium der Euxanthonsäure und deren Alkylderivate in Aussicht gestellt. Meine diesbezüglichen Versuche in Verbindung mit einigen

[1] Monatshefte für Chemie XII, 161.

[2] Ann. Chem. Pharm. CLV, 159.

neuen Beobachtungen über die Euxanthonäther will ich im Folgenden kurz mittheilen.

Bei der Darstellung der Euxanthonsäure habe ich mich an die Vorschriften Graebe's[1] gehalten und kann ich denselben nichts hinzufügen. Ich habe die Kalischmelze mit gutem Erfolg auch in der Silberschale vornehmen können, wobei ich nur die Vorsicht gebraucht habe, die Schale im Ölbad zu erhitzen und die Temperatur desselben auf 260—280° zu erhalten. In beiden Fällen erhielt ich eine ganz gute Ausbeute an Euxanthonsäure welche sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser als vollkommen rein erwies.

### Acetyleuxanthonsäure.

Bevor ich zum Studium der Alkylderivate schreiten konnte, musste durch die Acetylirung der Beweis erbracht werden, dass in der That in der Euxanthonsäure vier Hydroxyle enthalten sind. Obwohl nämlich die Euxanthonsäure allgemein als ein Tetraoxybenzophenon angesehen wird, ist doch ausser der Bleiverbindung ein stricter experimenteller Beweis hiefür in der Literatur nicht zu finden. Es muss allerdings zugegeben werden, dass diese Constitution mit Rücksicht auf die Beziehungen zum Euxanthon sehr grosse Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Trotzdem glaubte ich mich von der Existenz der vier Hydroxyle überzeugen zu müssen, zumal es für mich auch von Interesse war zu erfahren, ob auch hier die Wandlung von gelb in weiss beim Acetyliren statt hat.

Euxanthonsäure wurde auf gewöhnliche Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt und das Reactionsproduct mit Wasser ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, scheidet sich die Substanz in Form weisser Blättchen aus, welche den constanten Schmelzpunkt 118—119° (uncorr.) besitzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0·2313 *g* Substanz gaben 0·5190 *g* Kohlensäure und 0·0960 *g* Wasser.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. CCLVI, 300.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | $C_{13}H_6(OC_2H_3O)_4O$ |
|---|---|---|
| C ..... | 61·21 | 60·87 |
| H ...... | 4·60 | 4·34 |

Die Verseifung mit Schwefelsäure nach Liebermann geht hier nicht so glatt vor sich wie bei den Quercetinderivaten und beim Euxanthon selbst. Fürs Erste ist die wiedergewonnene Substanz nicht mehr Euxanthonsäure, sondern es entsteht dabei durch Abspaltung von Wasser Euxanthon. Weiterhin ist das Filtrat, selbst wenn man nur gleiche Volumina conc. Schwefelsäure und Wasser anwendet, immer etwas gelblich gefärbt. Doch habe ich mich durch Versuche bei der Euxanthonsäure selbst überzeugen können, dass man 98·9% der Euxanthonsäure als Euxanthon wieder gewinnen kann.

Die Verseifung ergab folgendes Resultat

I. 3·810 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 2·0758 *g* Euxanthon.

II. 2·750 *g* » » » » » 1·4872 *g* »

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Euxanthon | 54·48 | 54·07 | 55·07 |

Dass sich in der That Euxanthon gebildet hat, beweist folgende Elementaranalyse, welche direct mit der wieder gewonnenen Substanz ohne jede Reinigung vorgenommen wurde.

0·3006 *g* Substanz gaben 0·7516 *g* Kohlensäure und 0·0936 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | $C_{13}H_8O_4$ |
|---|---|---|
| C........ | 68·19 | 68·42 |
| H........ | 3·45 | 3·50 |

Die Acetylverbindung stimmt also in ihrer Zusammensetzung vollkommen mit der üblichen Anschauung über die Constitution der Euxanthonsäure überein. Ausserdem muss constatirt werden dass die Eigenschaft, farblose Acetylderivate zu liefern, beim Übergang des Euxanthons zu Euxanthonsäure nicht verloren geht.

Verhält sich die Euxanthonsäure bis hieher dem Euxanthon ganz ähnlich, so ist dies beim Alkyliren nicht mehr der Fall. Bei der Euxanthonsäure konnte ich nämlich trotz eifrigen Bemühens nur den vollkommen äthylirten weissen, in Kali unlöslichen Äther erhalten, obwohl allerdings sehr viele Anzeichen dafür vorhanden sind, dass auch hier ein gelber in Kali unlöslicher Äther sich bildet, aber in so geringer Menge, dass ich ihn bis jetzt nicht darstellen konnte. Überhaupt ist die Ausbeute an Äther viel schlechter als wie beim Euxanthon, was sehr begreiflich ist, wenn man bedenkt, dass die Euxanthonsäure in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird. Bei der Darstellung der

**Tetraäthyleuxanthonsäure**

verfährt man am besten so, dass man zuerst weniger Kali und Jodäthyl zusetzt als theoretisch erforderlich wäre. Erst wenn die erste Reaction vorüber ist, wird ein Überschuss von Kali und Jodäthyl angewendet. Die wenn auch nur theilweise äthylirte Euxanthonsäure ist nämlich gegen Luft viel weniger empfindlich als die Euxanthonsäure. Äthyleuxanthonsäure ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Form weisser Blättchen oder platter Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 93—95 besitzen. Ich will nur bemerken, dass es schwierig ist, dieses Derivat rein weiss zu erhalten und dass dieser Umstand dahin zu deuten ist, dass immer geringe Mengen eines in Kali unlöslichen gelben Äthers vorhanden sind.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat

I. 0·3275 *g* Substanz gaben 0·8462 *g* Kohlensäure und 0·2154 *g* Wasser.
II. 0·1204 *g* Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3186 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{13}H_6O(OC_2H_5)_4$ |
| C | 70·47 | — | 70·39 |
| H | 7·31 | — | 7·26 |
| $C_2H_5O$ | — | 50·71 | 50·28 |

Der Umstand, dass man bei der Euxanthonsäure nur die weissen, vollkommen alkylirten Äther erhalten kann, wäre kein Hinderniss gegen die Annahme einer gleichen Structur in der Euxanthon- und Quercetingruppe. Haben wir doch im Fisetin, welches gewiss zum Quercetin in naher Beziehung steht, einen Körper kennen gelernt, welcher sich genau so verhält wie die Euxanthonsäure. Auch dort konnte ich bisher nur die weissen, vollkommen alkylirten Derivate erhalten, und ich habe schon damals bemerkt, dass ich darin nur einen graduellen, keinen principiellen Unterschied sehen kann. Ganz anders verhält es sich mit Bezug auf die Zersetzlichkeit mit Kali. Alle von mir bis jetzt untersuchten Abkömmlinge des Quercetins zersetzen sich mit wässerigem oder alkoholischem Kali sowohl als solche als wie in ihren Alkylderivaten in dem Sinne, dass sich ein Phenol und eine Oxysäure, respective deren Alkylderivate bilden. Diese Spaltung beim Euxanthon nachzuweisen ist mir nicht gelungen, weil sich dasselbe mit Kali nur in der Schmelze zersetzt und sonst gegen dieses Agens als sehr resistent erwies. An der Euxanthonsäure beobachtet v. Baeyer,[1] dass sie sich in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, und so konnte ich denn hoffen, vielleicht hier ans Ziel zu gelangen. So sehr ich nun Baeyers Angaben bestätigen kann, so muss ich doch bemerken, dass der Mechanismus dieser Reaction ein sehr complexer zu sein scheint und dass sie keineswegs in dem von mir erwarteten Sinne vor sich geht. Was nun weiters die Tetraäthyleuxanthonsäure betrifft, so wirkt alkoholisches Kali bei Wasserbad-Temperatur gar nicht ein und auch im Rohr bei 150—160° geht die Reaction nicht im Sinne der Zersetzung in ein Phenol und eine Oxysäure vor sich.

Hierin muss man einen principiellen Unterschied im Verhalten beider Körperclassen erblicken, einen Unterschied, der wohl in der verschiedenen Structur seinen Grund haben muss. Der Säurerest in den Quercetinen muss offenbar viel loser an das Phenol gebunden sein als im Euxanthon, etwa durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms, während im Euxanthon der Kohlenstoff das Bindemittel abgibt. Trotzdem wäre es, wie ich

---

[1] L. c.

glaube, übereilt, nunmehr jede Analogie und Verwandtschaft beider Körperclassen leugnen zu wollen. Der Farbenumschlag bei der Ersetzung aller Hydroxylwasserstoffe, die merkwürdig verschiedenartige Function der Hydroxylwasserstoffe sind Umstände, die ihren Grund in einer wenigstens theilweise ähnlichen Constitution haben müssen. Diesen Gegenstand, welchen ich in meiner ersten Abhandlung über das Euxanthon näher erörtert habe, will ich hier nicht weiter berühren und nur hervorheben, dass zu den Körpern, welche sich ähnlich verhalten, nach meiner jetzigen Erfahrung ausser dem Fluoresceïn und dem Galleïn auch das Aurin und die Rosolsäure gehören.

### Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Die Auffassung des Euxanthons als eines Derivates des Diphenylenketonoxyd stimmt mit allen bisher bekannt gewordenen Thatsachen so gut überein, dass sie wohl allgemein gebilligt wird. Ein Umstand ziemlich schwer wiegender Natur lässt sich aber dagegen anführen, indem nämlich Spiegler[1] nachgewiesen hat, dass sich Euxanthon weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin verbindet. Das Gleiche gilt aber auch vom Xanthon, dem Diphenylenketonoxyd selbst, und es müsste, wie dies auch von Spiegler geschehen ist, zugleich mit der Formel des Euxanthons auch die des Xanthons selbst modificirt werden. Ohne mich in die Details dieser interessanten Arbeit zu verlieren, möchte ich nur bemerken, dass Spiegler die Isonitrosoverbindung des *p*-Dioxybenzophenons dargestellt und damit den Nachweis geliefert hat, dass die Gegenwart weiterer Sauerstoffatome für die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffs gegen Hydroxylamin belanglos ist. Allerdings, bemerkt Spiegler selbst, hat man es im Dioxybenzophenon mit Hydroxylsauerstoff zu thun, während im Diphenylenketonoxyd der Sauerstoff mit beiden Valenzen an Phenylengruppen gebunden ist. Dieser Unterschied scheint nun aber in dieser Beziehung sehr massgebend zu sein, denn die

[1] Monatshefte für Chemie V, 195.



Euxanthonsäure, Tetraoxybenzophenon, reagirt noch immer mit Hydroxylamin. Dabei tritt noch eine sehr interessante Complication ein, indem nämlich die Reaction unter Austritt von zwei Molecülen Wasser vor sich geht, so dass das resultirende Oxim vom Euxanthon derivirt. Diese Reaction wird ganz begreiflich und erklärlich wenn man bedenkt, dass schon Baeyer[1] die leichte Überführbarkeit der Euxanthonsäure in Euxanthon durch eine wässigere Ammoniaklösung constatirt hat.

Die Darstellung dieses Oxims geschah auf gewöhnliche Weise mittelst eines Überschusses von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in verdünnt alkoholischer Lösung.

Das Oxim ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt unter vorhergehender schwacher Bräunung bei 233—235°, also fast bei der gleichen Temperatur wie das Euxanthon selbst. Ob hier nicht vielleicht eine Zersetzung vorliegt, muss ich dahin gestellt sein lassen.

Ich habe diese Verbindung zweimal dargestellt und ausserdem jedesmal durch verschiedene Proceduren gereinigt. Sie wurde einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, während bei der zweiten Darstellung als Lösungsmittel Eisessig gewählt wurde. In beiden Fällen konnte ich dieselben Eigenschaften constatiren und auch die Elementaranalyse zeigte, dass dieselbe Substanz vorlag.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Darstellung *A*.

I. 0·2435 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5718 *g* Kohlensäure und 0·0796 *g* Wasser.

II. 0·2364 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 22 *cc* Stickstoff bei 20° und 748·4 *mm*

Darstellung *B*.

III. 0·2346 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5493 *g* Kohlensäure und 0·0781 *g* Wasser.

---

[1] L. c.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | $C_{13}H_9NO_4$ | $C_{13}H_{11}NO_5$ |
| C ........ | 64·04 | — | 63·84 | 64·20 | 59·77 |
| H ....... | 3·63 | — | 3·70 | 3·70 | 4·20 |
| N ....... | — | 5·67 | | 5·76 | 5·36 |

Aus Mangel an Substanz habe ich es unterlassen, aus dieser Verbindung das Euxanthon zu regeneriren. Es würde übrigens dieser Überführung mit Rücksicht auf den leichten Übergang der Euxanthonsäure in Euxanthon gar keine Beweiskraft innewohnen.

Auch mit Phenylhydrazin reagirt die Euxanthonsäure unter Bildung einer Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 203—205 krystallisirt. Leider ist es mir nicht möglich gewesen, bei der Analyse dieser Substanz halbwegs constante Werthe zu erhalten. Es hat den Anschein, als ob sich die Substanz unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs beim Umkrystallisiren verändern würde. Ich musste mich daher damit begnügen, die Anwesenheit eines stickstoffhaltigen Derivates zu constatiren, und muss auch die Frage offen lassen, ob nicht auch hier ein Euxanthonderivat vorliegt. Die Zahlen, die ich erhielt, lagen innerhalb folgender Grenzen:

| | | Berechnet für $C_{19}H_{16}O_4N_2$ | Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3N_2$ |
|---|---|---|---|
| C........ | 64·9—66·3 | 67·8 | 71·76 |
| H........ | 4·7— 5·3 | 4·7 | 4·40 |
| N........ | 7·7— 8·0 | 8·3 | 8·8 |

---

Mit diesen Versuchen war das Ziel, welches ich mir beim Studium der Euxanthonsäure gestellt hatte erreicht, und ich habe mich nun den isomeren Monoäthyleuxanthonen zugewandt, in der Hoffnung, vielleicht die eigentliche Ursache dieser merkwürdigen Isomerie aufklären zu können. Ausserdem war zumal das weisse Monoäthyleuxanthon noch nicht genügend studirt, und zwar ganz besonders in Bezug auf seine Zugehörigkeit zum Euxanthon überhaupt. Dass alle diese Verbindungen in der That vom Euxanthon deriviren, konnte ich sehr leicht

nachweisen, indem ich vom Euxanthon ausgehend durch eine Reihe von Operationen alle diese Verbindungen darstellte, um dann schliesslich zum Euxanthon wieder zurück zu gelangen. Euxanthon wurde in Diäthyleuxanthon und letzteres mit Schwefelsäure in das weisse Monoäthyleuxanthon umgewandelt. Weiterhin wurde aus dem weissen Monoäthylderivat wieder Diäthyleuxanthon dargestellt und dieses mit alkoholischem Kali zum gelben in Kalilauge unlöslichen Monoäthyleuxanthon verseift. Letzteres wurde endlich wieder in Euxanthon zurückverwandelt.

Mit einem kleinen Theil des weissen Monoäthyleuxanthons habe ich die Darstellung des Acetylderivates versucht, um auch hier den exacten Nachweis der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe zu erbringen.

### Acetylmonoäthyleuxanthon.

Auf gewöhnliche Weise dargestellt ist dasselbe in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Form weisser Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 164—166° besitzen.

1·1478 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Schwefelsäure nach Liebermann verseift 0·9817 *g* wiedergewonnenes, bei 223—224° schmelzendes weisses Monoäthyleuxanthon.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O$ |
|---|---|---|
| $C_{13}H_7O_3(OC_2H_5)$ . . . . . | 85·55 | 85·90 |

Nach meiner mit aller nöthigen Reserve aufgestellten Hypothese sollte das Euxanthon in zwei Formen existiren, und zwar:

I $COH\left\langle\begin{matrix}C_6H_3OH\\C_6H_3\end{matrix}\right\rangle O$ (with O bridging COH and $C_6H_3$) oder II $CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_3OH\\C_6H_3OH\end{matrix}\right\rangle O$

Die Form I wäre die labile, während die Form II die stabile darstellen würde. Indem ich nun weiterhin die Stabilisirung der labilen Form I durch den Eintritt von Alkyl supponirte, hielt ich die Ableitung der beiden isomeren Monoalkyläther von diesen beiden Formen nicht für unmöglich. Für diese Anschauungsweise spricht bisher nur der Umstand, dass sich das eine Hydroxyl im Euxanthon, wie ein phenolartiges, das andere aber wie ein alkoholisches verhält. Um noch einen neuen Beweis dafür zu gewinnen, habe ich das Verhalten der beiden Äther gegen Phenylhydrazin untersucht, obwohl der Erfolg a priori sehr zweifelhaft war, da ja Euxanthon selbst, welches in der stabilen Ketonform existiren muss, mit Phenylhydrazin keine Verbindung liefert. In der That hat nun auch in beiden Fällen der Versuch ein negatives Resultat ergeben. Weder der gelbe noch der weisse Äther liefert eine Phenylhydrazinverbindung. So sehr nun aber auch ein positives Ergebniss für meine Erklärung beweisend wäre, so wenig kann dieses negative Resultat dagegen sprechen, da sich in der Literatur zahlreiche Beispiele finden lassen von Körpern mit ausgesprochenem Ketoncharakter, welche weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin in Verbindung treten.

---

Zum Schlusse muss ich noch auf meine erste Abhandlung über das Euxanthon zurückkommen, da sich die Ursache des Gegensatzes meiner Beobachtungen mit jenen von Graebe und Ebrard inzwischen aufklären liess. Meine Behauptung, dass die genannten Forscher nur Diäthyleuxanthon erhalten haben, ist nämlich nicht ganz zutreffend. In der Abhandlung von Graebe und Ebrard findet sich eine kurze Bemerkung, dass unreines Product Zahlen zwischen Mono- und Diäthyleuxanthon lieferte. Diese Bemerkung habe ich zwar nicht übersehen, aber ihr nicht genügende Bedeutung beigelegt. Und sie gewinnt umsomehr an Bedeutung, als mir Herr Prof. Graebe gütigst mittheilte, dass zur Reindarstellung des Diäthyleuxanthons in der That ein sehr häufiges Umkrystallisiren aus Chloroform nothwendig

war. So ist denn der Widerspruch dieser Beobachtungen vollkommen aufgeklärt. In beiden Fällen waren Gemische vorhanden, und während ich mit Alkohol aus diesem Gemisch das Monoäthyleuxanthon rein darstellen konnte, gelang es Graebe und Ebrard, daraus mit Chloroform das Diäthylderivat rein zu isoliren. Ich habe es übrigens schon in der ersten Abhandlung vermuthungsweise ausgesprochen, dass die genannten Autoren wahrscheinlich das Monoäthyleuxanthon beim Umkrystallisiren aus Chloroform in die Mutterlaugen bekommen haben.

---

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Euxanthonsäure betreffend möchte ich noch bemerken, dass auch die Möglichkeit einer Condensation des Hydroxyls in der Oximgruppe mit einem der Kernhydroxyle berücksichtigt werden muss. In dieser Richtung behalte ich mir das Studium des Oxims noch vor.

# Notiz über Fluorescin, Galleïn und Aurin

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die Bildung farbloser Acetylderivate aus Quercetin, Äthylquercetin u. s. w. lässt es als möglich erscheinen, dass diese ungefärbten Verbindungen nicht Acetylderivate der ursprünglichen Farbstoffe, sondern von Körpern sind, die zu diesen in demselben Verhältnisse stehen wie bei den anderen Classen von Farbstoffen die Leukoverbindungen zu ihren Muttersubstanzen. Eine solche Möglichkeit ist schon desshalb nicht ganz ausgeschlossen, als nach Graebe und Caro[1] Rosolsäure mit Acetanhydrid — allerdings erst bei 160—200° im Rohr — in Acetylleukorosolsäure übergeht. Der Übergang dieser Verbindungen in ihre Leukoformen lässt sich bei dem hohen Moleculargewicht dieser Körper aus den Ergebnissen der Elementaranalyse nicht ableiten, und so musste ich denn vorerst nach analogen Fällen suchen.

Mit Rücksicht auf die vielen Beziehungen der Quercetingruppe zu den Phtaleïnen, die ich seinerzeit[2] schon anzuführen Gelegenheit hatte, wird es begreiflich erscheinen, dass mir die fast gleichen, von Baeyer angegebenen Schmelzpunkte des Acetylphenolphtaleïns (143°) und Acetylphenolphtalins (146°) aufgefallen sind. Vorläufige Versuche zeigten ausserdem, dass die Schmelzpunkte des Acetylfluoresceïns [200—201° (Baeyer 200°)] und des Acetylfluorescins (200—202°) wieder fast bei derselben Temperatur liegen. Ich vermuthete daher begreiflicher-

[1] Ann. Chem. Pharm. 179, S. 198.

[2] Monatshefte für Chemie XII, S. 161.

weise, dass auch Phenolphtaleïn und Fluoresceïn bei der Einwirkung von Essiganhydrid nicht bloss acetylirt, sondern auch reducirt würden, so dass die entstehenden Essigester mit dem Acetylphtalin, respective Acetylfluorescin identisch wären.

Diese meine Vermuthung hat sich bei eingehender Untersuchung nicht bestätigt. Hingegen haben sich einige andere, vielleicht mittheilenswerthe Beobachtungen ergeben, über welche ich im Folgenden berichten will. Daran schliessen sich noch einige Bemerkungen über Galleïn und Hydrogalleïn, sowie über Acetylaurin, deren Untersuchung von denselben Gesichtspunkten aus unternommen wurden.

Das Fluorescin beschreibt v. Baeyer[1] als Syrup, der nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibt. Wenn man aber diesen Syrup mit Eisessig anrührt, so erhält man das Fluorescin in schönen weissen Nadeln, welche sich sowohl feucht als trocken an der Luft gelblich färben. Das Fluorescin schmilzt, so lange es noch ganz weiss ist, constant bei 125 bis 127°. Je öfter man dasselbe aus Eisessig umkrystallisirt, desto mehr tritt die gelbe Färbung auf, und desto geringer ist der bei dieser Temperatur schmelzende Antheil. Doch war nach sechsmaligem Umkrysrallisiren noch immer ein ganz deutliches theilweises Schmelzen bei 125—130° zu beobachten.

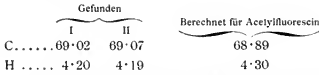
Zum Behufe der Acetylirung wurde der Syrup mittelst Essigsäure zu einem Krystallbrei angerührt, und dieser sofort auf eine Thonplatte gestrichen. Nach einigen Minuten wurde die Substanz, welche ganz rein weiss war und den Schmelzpunkt 125—127° besass, direct in Essigsäureanhydrid eingetragen und damit am Rückflusskühler unter Zugabe von Natriumacetat gekocht. Das so erhaltene Acetylfluorescin zeigte aus Alkohol umkrystallisirt das gleiche Aussehen wie das entsprechende Derivat des Fluoresceïns. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 200—202° (uncorr.).

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten.

I. 0·3182 *g* Substanz gaben 0·8053 *g* Kohlensäure und 0·1204 *g* Wasser.
II. 0·2546 *g* Substanz gaben 0·6448 *g* Kohlensäure und 0·0960 *g* Wasser.

[1] Ann. Chem. Pharm. 183, S. 26.

In 100 Theilen:



| | Gefunden | | Berechnet für Acetylfluorescin |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C...... | 69·02 | 69·07 | 68·89 |
| H ..... | 4·20 | 4·19 | 4·30 |

Die Analyse konnte selbstverständlich die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit beider Substanzen nicht beantworten, und sie wurde überhaupt nur ausgeführt, weil diese Verbindung bisher noch nicht dargestellt und analysirt wurde. Trotz dem gleichen Aussehen und der identischen Schmelztemperatur konnte ich die Verschiedenheit beider Körper sehr leicht durch einen einfachen Versuch constatiren. Übergiesst man Acetylfluoresceïn mit einem verdünnten Alkali, so löst sich dasselbe nur insoweit auf, als es sich verseift. Noch nach Stunden lässt sich durch Filtriren das ungelöste Acetylfluoresceïn wieder gewinnen. Acetylfluorescin hingegen löst sich sehr leicht in verdünnten Alkalien in der Kälte, und wenn man rasch ansäuert, kann dasselbe noch unverseift mit dem Schmelzpunkte 200—202° erhalten werden. Diese Eigenschaften beider Körper sind selbstverständliche Consequenzen ihrer Constitution und gerade desshalb hat wohl Baeyer es unterlassen, dieses Verhalten beim Acetylphenolphtaleïn, beziehungsweise Acetylphenolphtalin hervorzuheben. In der That findet aber das Gleiche bei Phenolphtaleïn, respective Phenolphtalin statt.

Ich habe auch mit Erfolg die Äthylester des Phenolphtalins und des Fluorescins darzustellen versucht. Das Phenolphtalin, respective das Fluorescin wurden in Alkohol gelöst, der Alkohol mit Salzsäure gesättigt und dann im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Ausfällen mit Wasser wurde der

**Phenolphtalinäthylester**

aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dabei fällt derselbe zuerst ölig aus und erstarrt dann zu langen glatten Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 150—152° uncorr. besitzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten.

I. 0·2301 *g* Substanz gaben 0·6392 *g* Kohlensäure und 0·1147 *g* Wasser.

II. 0·3677 *g* Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·2388 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet |
|---|---|---|---|
| C | 75·76 | — | 75·86 |
| H | 5·54 | — | 5·74 |
| $C_2H_5O$ | — | 12·45 | 12·9 |

Beim Trocknen färbt sich die Substanz etwas gelblich, wird aber trotzdem gewichtsconstant.

In verdünntem Alkali löst sich dieser Ester schon in der Kälte und durch Ansäuern kann man die unverseifte Substanz wieder gewinnen.

### Fluorescinäthylester.

Derselbe wurde genau so dargestellt wie der Ester des Phenolphtalins. Die mit Wasser ausgefällte Verbindung wurde aus Eisessig umkrystallisirt, wobei die Verbindung in langen Nadeln erhalten wird, welche den Schmelzpunkt 195—196° besitzen und sich äusserst leicht an der Luft gelblich färben.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

0·3106 *g* Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·1960 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $C_2H_5O$ | 12·10 | 12·4 |

---

Bekanntlich hat Buchka[1] beim Galleïn zwischen demselben und dem Gallin noch ein Zwischenproduct, das Hydrogalleïn, constatirt. Vom Acetylgallin constatirt er selbst, dass es noch eine Säure sei und das Gallin würde daher in dem Verhältnisse zum Galleïn stehen, wie Fluorescin zum Fluoresceïn. Hydrogalleïn soll hingegen dasselbe Acetylderivat liefern wie Galleïn selbst, woraus dann der Schluss gezogen wird, dass im

[1] Ann. Chem. Pharm. 209, S. 261.

Galleïn noch ausserdem zwei Chinonsauerstoffe vorhanden sind. Bei der Wichtigkeit dieser Beobachtung für die Constitution des Galleïns und mit Rücksicht auf den Umstand, dass Buchka das Verhalten beider Acetylproducte gegen verdünnte Alkalien nicht beschreibt, glaubte ich den Versuch wiederholen zu müssen, da ja hier ein ähnlicher Fall vorliegen kann, wie ich ihn oben beim Fluorescin beschrieben habe.

Galleïn wurde aus dem käuflichen Präparat mit Hilfe der Acetylverbindung rein dargestellt. Acetylgalleïn erhielt ich beim Umkrystallisiren aus Benzol in weissen Blättchen oder platten Nadeln vom Schmelzpunkt 234—237. Der Schmelzpunkt ist aber nicht sehr genau, weil schon früher eine schwache Zersetzung unter Rothfärbung wahrnehmbar ist. Buchka gibt den Schmelzpunkt bei 247—248° an und diese Differenz hat mich zur Wiederholung dieser Darstellung bewogen. Ich fand dabei wieder den früheren Schmelzpunkt 236—237°. Aus diesem Acetylproduct wurde durch Verseifung wieder Galleïn dargestellt und dieses mit Kalilauge und Zinkstaub ganz nach der Vorschrift von Buchka ohne jede Erwärmung reducirt. Das so erhaltene Reductionsproduct hatte zwar das Aussehen und die Eigenschaften des Hydrogalleïns, allein es lieferte beim Acetyliren kein Acetylgalleïn, sondern eine Substanz, welche beim Umkrystallisiren aus Benzol constant bei 210—213° schmolz. Ausserdem unterschied sie sich vom Acetylgalleïn schon dadurch, dass sie in Kalilauge ohne jede Verseifung löslich war, was natürlich beim Acetylgalleïn nicht der Fall ist. Es lag also hier das Tetraacetylgallin vor, welches nach Buchka bei 220° schmelzen soll. Auch hier ist eine kleine Differenz in den Schmelzpunktsangaben, und ich bemerke daher, dass der Naphtalinpunkt meines Thermometers bei 219° lag. Der Reductionsversuch wurde mit der grössten Vorsicht unter Vermeidung jeder Erwärmung wiederholt und zwar so, dass die ganze Reaction in einer Viertelstunde zu Ende war und erhielt ich wieder das bereits erwähnte bei 211—213° schmelzende Tetraacetylgallin. Buchka scheint nach seiner Beschreibung eine grössere Menge des Hydrogalleïns in der Hand gehabt zu haben, und es können daher meine beiden negativen Befunde vorläufig die Existenz desselben nicht in Frage stellen. Allerdings

glaube ich, dass die Darstellung des Hydrogalleïns nicht so einfach ist, wie sie **Buchka** beschreibt und dass noch andere Vorsichtsmassregeln nothwendig sind, die der genannte Autor entweder nur unbewusst eingehalten oder in seiner Arbeit zu erwähnen vergessen hat. Ebenso halte ich es vorläufig nicht für ausgeschlossen, dass die Identität der Acetylproducte des Galleïns und Hydrogalleïns nur auf Grund der Schmelzpunkte ausgesprochen wurde, während sie sich in Bezug auf die Löslichkeit in Alkalien von einander so unterscheiden können, wie Acetylfluoresceïn von Acetylfluorescin.

---

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass mir auch das Acetylaurin und die Acetylrosolsäure einer neueren gründlichen Bearbeitung werth erschien. Es scheinen hier ganz besondere Verhältnisse obzuwalten. **Caro** und **Graebe**[1] haben zuerst beobachtet, dass sich zu Aurin Essigsäureanhydrid addirt unter Bildung eines Körpers, dem sie folgende Constitution

$$C \begin{cases} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \\ C_6H_4.OCO.CH_3 \\ O.CO.CH_3 \end{cases}$$

zuschreiben. Diese Constitution wird durch die leichte Überführbarkeit in Aurin begründet und ausserdem erwähnen die genannten Forscher, dass Rosolsäure sich ähnlich verhält. **Dale** und **Schorlemmer**[2] haben diese Substanz nachher dargestellt und scheinen derselben die gleiche Constitution zuzuschreiben wie **Caro** und **Graebe**, obwohl ihre Elementaranalysen mit der obigen Formel nicht sehr gut stimmen. Endlich hat auch **Zulkowsky**[3] das Acetylaurin in Händen gehabt und die von ihm gefundenen Zahlen stimmen mit denen von **Caro** und **Graebe** ganz gut überein.

Dass hier in der That eine Addition von Essigsäureanhydrid stattfindet, ist nach den vorliegenden Daten zweifellos.

---

[1] Berl. Ber. XI, 1122.
[2] Ann. Chem. Pharm., Bd. 196, S. 84.
[3] Ann. Chem. Pharm., Bd. 194, S. 131.

Andererseits schien es mir höchst merkwürdig, dass diese Addition stattfinden soll, ohne dass die vorhandenen Hydroxylwasserstoffe gleichzeitig acetylirt werden. Vorläufige Versuche mit dem Acetylaurin zeigten mir, dass dem Acetylaurin jedenfalls eine andere Constitution zukommen dürfte, als die bisher angenommene. Theilweise habe ich diese Versuche mit einem mir gütigst vom Herrn Professor Graebe überlassenen Aurin ausgeführt, für dessen Überlassung ich ihm hier meinen besten Dank abstatte.

Meine diesbezüglichen Versuche will ich noch nicht mittheilen, da sie nicht genügend weit gediehen sind. Ich werde aber, sobald ich die zu einer ausführlichen Untersuchung dieser Körper nothwendige Menge Aurins und Rosolsäure dargestellt habe, darauf zurückkommen, und möchte nur die Herren Fachgenossen hiemit ersucht haben, mir dieses Arbeitsgebiet vorläufig überlassen zu wollen.

---

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## XI. SITZUNG VOM 5. MAI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—II (Jänner und Februar 1892) des 101. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte, ferner das Heft III (März 1892) des 12. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen und graphischen Darstellungen über die Eisbildung auf der Donau während des Winters 1891/92 in den Pegelstationen Aschach, Linz und Grein.

Das k. und k. Reichs-Kriegs-Ministerium (Marine-Section) übersendet den von Herrn k. und k. Fregatten-Capitän Wilhelm Mörth als Commandant S. M. Schiffes »Pola« vorgelegten Bericht über die Ausrüstung dieses Schiffes für Tiefsee-Untersuchungen.

Das w. M. Herr Oberbergrath E. v. Mojsisovics übersendet eine vorläufige Mittheilung: »Über die Cephalopoden-Faunen der Himalaya-Trias«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet eine in seinem Laboratorium von den Herren Privatdocent Dr. H. Paschkis und Dr. Fritz Obermayer ausgeführte Arbeit unter dem Titel: »Pharmakologische Untersuchungen über Ketone und Acetoxime«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung des Supplenten A. J. Gmeiner am k. k. Staatsgymnasium in Graz, betitelt: »Das allgemeine bicubische Reciprocitätsgesetz«.



Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung: »Über die Multiplicatoren eines Systems linearer, homogener Differentialgleichungen«. (I.)

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über das Vorkommen und die Bildung von Natriumsulfat in den Kalibergwerken von Kalusz«.
2. »Über pyridinartige Basen im Erdöl«, die vorgenannten beiden Arbeiten von R. Zaloziecki, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg.
3. »Über die bei einer Gattung centrischer Rückungsflächen der vierten Ordnung auftretende Reciprocität«, von Prof. A. Sucharda an der k. k. Staats-Oberrealschule in Prag.
4. »Über eine neue Jodverbindung des Bleies«, von Prof. Max Gröger an der k. k. Staatsgewerbeschule in Brünn.
5. »Zur Theorie der Harnsäurebildung im Säugethierorganismus«, von Prof. Dr. J. Horbaczewski an der k. k. böhmischen Universität in Prag.
6. »Über Drehstrommotoren«, von Dr. G. Schilling in Czernowitz.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Prof. Nicolaus Fialkowski in Wien vor, mit der Aufschrift: »Erste mathematisch richtige Lösung des Delischen Problems«.

Ferner übersendet Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz, derzeit in Wien, ein versiegeltes Schreiben zur Aufbewahrung, welches die Aufschrift führt: »Mein Verfahren zur Behandlung der Carcinome«.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: »Weitere Untersuchungen über die tägliche Oscillation des Barometers«.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, betitelt: »Der Fundamentalsatz der Algebra«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. H. Meynert in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Neue Studien über die Associations-Bündel des Hirnmantels«.

Herr Professor Dr. Franz Toula in Wien berichtet über zwei neue Säugethierfundorte auf der Balkanhalbinsel.

Herr Prof. Dr. Franz Toula überreicht eine Abhandlung über die Ergebnisse seiner letzten mit Subvention von Seite des hohen Ministeriums für Cultus und Unterricht im Frühjahre 1890 (vom 28. Mai—2. Juli) ausgeführten geologischen Untersuchungen im östlichen Balkan und in anderen Theilen von Bulgarien und Ostrumelien.

Herr Prof. Dr. E. Freih. v. Haerdtl in Innsbruck überreicht eine Abhandlung betitelt: »Über zwei langperiodische Störungsglieder des Mondes, verursacht durch die Anziehung des Planeten Venus«.

## XII. SITZUNG VOM 12. MAI 1892.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Hofrath Dr. J. Stefan, gibt Nachricht von dem am 5. Mai d. J. erfolgten Ableben des Ehrenmitgliedes dieser Classe im Auslande, Herrn geheimen Regierungsrath und Director Dr. August Wilhelm Hofmann in Berlin.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Se. Excellenz der k. u. k. Herr Feldmarschall-Lieutenant und Obersthofmeister Se. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Rainer setzt die kaiserliche Akademie in Kenntniss, dass Se. k. u. k. Hoheit als Curator der Akademie die diesjährige feierliche Sitzung am 30. Mai mit einer Ansprache zu eröffnen geruhen werde.

Der Secretär legt das erschienene Heft III (März 1892) des 101. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Abhandlung von Dr. G. Jaumann, Privatdocenten für Experimentalphysik und physikalische Chemie an der k. k. deutschen Universität in Prag, unter dem Titel: »Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage«.

Das c. M. Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Elektrochemische Untersuchungen« II.

Herr Prof. Dr. Josef Finger in Wien übersendet eine Abhandlung: »Über die gegenseitigen Beziehungen gewisser in der Mechanik mit Vortheil anwendbaren



Flächen zweiter Ordnung nebst Anwendungen auf Probleme der Astatik«.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger in Wien vor, betitelt: »Die Zustandsgleichung der Gase in ihrer Beziehung zu den Lösungen«.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Ch. H. A. Schellhorn, Ober-Ingenieur a. D. in Wien, mit der Aufschrift: »Beitrag zur Mechanik der Welt« vor.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Ebner überreicht eine vorläufige Mittheilung des Dr. Jos. Schaffer, Assistenten am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien: »Über Sarkolyse beim Menschen«.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Dr. Frid. Krasser: »Über die Structur des ruhenden Zellkernes«.

Ferner überreicht Herr Prof. Wiesner eine Abhandlung des Assistenten am botanischen Universitätsinstitute zu Innsbruck, Herrn A. Wagner, betitelt: »Zur Kenntniss des Blattbaues der Alpenpflanzen und dessen biologischer Bedeutung«.

---

## XIII. SITZUNG VOM 19. MAI 1892.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering in Prag übersendet eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung unter dem Titel: »Zur Kenntniss der Alciopiden von Messina«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von dem Privatdocenten Dr. Paul Czermak, ersten Assistenten dieses Institutes: »Über oscillatorische Entladungen«.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Herrn J. Sobotka in Zürich: »Über Krümmung und Indicatricen der Helikoide« vor.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Arbeit von Dr. Wilhelm Sigmund, d. z. suppl. Professor an der Staats-Oberrealschule in Pilsen, unter dem Titel: »Beziehungen zwischen fettspaltenden und glycosidspaltenden Fermenten«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet folgende vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (4. Fortsetzung).

# Über eine neue Jodverbindung des Bleies

von

**Max Gröger.**

Aus dem chem. Laboratorium der deutschen Staatsgewerbeschule in Brünn.

Lässt man Bleiacetat und Jod in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken, so kann man unter bestimmten Bedingungen aus dem Reactionsgemisch durch Fällung mit Wasser einen bräunlichrothen Niederschlag erhalten, der, wie im Folgenden gezeigt werden soll, eine wohl charakterisirte Verbindung darstellt. Nicht nur das Mischungsverhältniss der aufeinander wirkenden Stoffe, sondern auch die Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, und die Zeitdauer derselben sind auf den Verlauf der Reaction von grossem Einflusse. Nach vielfach abgeänderten Versuchsbedingungen wurde für die Darstellung der Verbindung folgende Methode als die zweckmässigste erkannt.

«Man löst 10*g* Jod in 100*cc* absolutem Alkohol, dann 50*g* krystallisirtes Bleiacetat in 150*cc* Wasser und 300*cc* absolutem Alkohol, mischt beide Lösungen in einer Stöpselflasche und lässt diese, gut verschlossen, bei Zimmertemperatur 14 bis 16 Stunden stehen. Hierauf filtrirt man die Flüssigkeit, aus welcher sich eine kleine Menge basisches Bleijodid ausgeschieden hat, rasch durch ein mit Alkohol befeuchtetes Faltenfilter und vermischt das Filtrat sofort mit 1 *l* destillirten Wassers. Es scheidet sich hiedurch ein braunrother Niederschlag aus, welchen man sogleich unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe abfiltrirt und mit kaltem, möglichst kohlensäurefreiem Wasser wäscht. Den feuchten Niederschlag, der viel freies Jod enthält, lässt man bei Zimmertemperatur an der Luft so lange liegen, bis der Jodgeruch verschwunden ist.»

Der trockene Niederschlag gibt bei mässig starkem Erhitzen freies Jod ab und es bleibt ein Rückstand, welcher mit heisser, verdünnter Essigsäure eine farblose klare Lösung gibt, die Bleijodid und Bleiacetat enthält. Dies Verhalten zeigte den Weg, der bei der Analyse eingeschlagen wurde.

Die im luftverdünnten Raume über Ätzkali völlig ausgetrocknete Verbindung wurde in einem trockenen Luftstrom, ohne sie zu schmelzen, so lange mässig stark erhitzt, als noch violette Joddämpfe entwichen. Der rein gelbe Rückstand wurde gewogen. Das ausgetriebene Jod wurde von Kalilauge absorbiren gelassen, durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt und mit Natriumthiosulfat titrirt. Da der Gewichtsverlust der Substanz dem Gewichte des ausgetriebenen Jodes gleich war, so ist dies ein Zeichen, dass auf diese Weise ausser Jod nichts abgegeben wird. Zur Bestimmung des noch an Blei gebundenen Jodes wurde der Rückstand in ein Becherglas gebracht, mit Essigsäure befeuchtet und auf dem Wasserbade mit soviel Wasser erhitzt, dass eine ganz klare, farblose Lösung entstand, diese mit neutraler Silbernitratlösung in geringem Überschusse versetzt. Das ausgeschiedene Jodsilber wurde nach völligem Absetzen abfiltrirt, mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet, bis zur eben beginnenden Schmelzung erhitzt und gewogen. Zur Bleibestimmung wurde in einem Platinschälchen die Substanz durch gelindes Erhitzen von dem abtreibbaren Jod befreit, nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure gelöst, durch Erwärmen das ausgeschiedene Jod vertrieben, mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft, der Überschuss der Schwefelsäure abgeraucht und das rückständige Bleisulfat geglüht und gewogen.

Zwei Analysen mit der von zwei verschiedenen Darstellungen herstammenden Substanz ergaben:

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | nach $Pb_2J_2J_3O$ |
| «Blei | 38·51 | 38·80 | 38·88 |
| Jod, fester gebunden | 24·05 | 24·12 | 23·85 |
| Jod, loser gebunden | 35·31 | 35·48 | 35·77 |
| Sauerstoff | — | — | 1·50.» |



Demnach hat die Verbindung die Formel $PbO.PbJ_2.J_3$ und ist als **Trijodbleioxyjodid** zu bezeichnen.

Im trockenen Zustande bildet diese Verbindung ein Pulver von dunkel bräunlich-violettrother Färbung. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt sie an trockener Luft unverändert, im Wasserbadtrockenschranke verliert sie sehr langsam Jod; erst nach mehrtägigem Erwärmen wird Gewichtsconstanz erreicht. Bei stärkerem Erhitzen auf etwa 200° nimmt unter lebhafter Entwickelung von Joddampf das braunviolette Pulver plötzlich eine rein chromgelbe Farbe an. Diese Zersetzung verläuft nach der Gleichung:

$$PbO.PbJ_2.J_3 = J_3 + PbO.PbJ_2,$$

wie schon aus obigen Analysen hervorgeht.

Der gelbe Rückstand ist das wasserfreie basische Bleijodid $PbO.PbJ_2$. In kochendem Wasser ist dieses unlöslich, in heisser verdünnter Essigsäure klar löslich. Beim Erkalten der farblosen Lösung scheiden sich die charakteristischen goldgelben Flitter des normalen Bleijodides aus. Zur quantitativen Verfolgung dieser Umsetzung wurde die feinzerriebene Substanz mit starker Essigsäure längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt, nach völligem Erkalten mit absolutem Alkohol versetzt, das ausgeschiedene Bleijodid auf ein gewogenes Filter gebracht, durch Waschen mit wenig absolutem Alkohol, welchem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt worden, von Bleiacetat befreit, getrocknet und gewogen.

| | Gefunden | Berechnet nach $Pb_2OJ_2$ |
|---|---|---|
| Beijodid ....... | 66·83 | 67·39 |

Genauere Übereinstimmung war wegen der Löslichkeit des Bleijodides nicht zu erwarten.

Beim Erwärmen des Trijodbleioxydodides mit Essigsäure entweicht freies Jod, normales Bleijodid scheidet sich als Niederschlag aus und Bleiacetat geht in Lösung. Salpetersäure löst die Verbindung unter Jodaustritt vollständig auf.

Trijodbleioxyjodid gibt beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:

$$PbO.PbJ_2.J_3 + H_2O = J_3 + Pb(OH)_2.PbJ_2$$

unter Abgabe von Joddampf einen gelblichweissen in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher mit dem von Brandes[1] beschriebenen Bleioxyjodid in Zusammensetzung und Eigenschaften übereinstimmt.

| | Gefunden | Berechnet nach $Pb(OH)_2.PbJ_2$ |
|---|---|---|
| Blei | 59·46 | 59·01 |
| Jod | 35·80 | 36·17 |
| Wasser | 2·57 | 2·57 |

Kaltes Wasser färbt sich beim Schütteln mit der Verbindung bräunlichgelb, löst aber nur sehr wenig auf. Bei oftmals wiederholtem Ausschütteln mit erneuten Mengen Wassers wird der ursprünglich dunkelbraun-violette Niederschlag sehr allmälig blasser, mehr rothbraun. Die gesammelten und filtrirten Wasserauszüge geben beim Verdampfen Jod ab, und hinterlassen eine kleine Menge Bleijodid.

Auch absoluter Alkohol löst in der Kälte nur sehr geringe Mengen auf und färbt sich hellgelb; das Ungelöste bleibt braunviolett. Es ist dies ein Beweis dafür, dass in dem Trijodbleioxyjodid das durch Erhitzen austreibbare Jod nicht etwa dem Bleioxyjodid nur mechanisch beigemengt, sondern chemisch gebunden ist; denn sonst müsste das Jod sich vollständig mit dunkelbrauner Färbung auflösen und das gelbe Bleioxyjodid ungelöst zurückbleiben.

Durch Kochen mit Alkohol wird die Verbindung unter Abscheidung eines dunkelgelben Niederschlages von basischem Bleijodid zersetzt. Jodkaliumlösung entzieht der Substanz Jod.

Alkoholische Bleiacetatlösung mit dem Niederschlag durchgeschüttelt, färbt sich braun und das Filtrat gibt mit Wasser eine röthlich graubraune Fällung, die viel freies Jod enthält. Es scheint, dass das Trijodbleioxyjodid als solches in alkoholischer Bleiacetatlösung löslich ist, aber gleichzeitig langsam unter Jodentziehung und Abscheidung von unlöslichem basischen Bleijodid zersetzt wird. Bei der oben beschriebenen Dar-

[1] Ann. Chem. Pharm. 10 269.

stellungsweise der Verbindung wird diese Zersetzung vermuthlich durch das in grosser Menge in der Lösung vorhandene freie Jod stark verzögert.

Mischt man alkoholische Bleiacetatlösung mit alkoholischer Jodlösung und fällt von Zeit zu Zeit eine filtrirte Probe mit Wasser, so erhält man anfangs nur grauschwarze Jodfällungen, erst später röthlichgraue, dann braunrothe Niederschläge (von der Färbung des rothen Phosphors), dann aber werden diese immer geringer, bis endlich keine Fällung mehr entsteht, oder bei grösserem Wasserzusatz sich wieder freies Jod ausscheidet. Dies erklärt sich dadurch, dass vorerst die Verbindung $PbO.PbJ_2.J_3$ sich langsam bildet, später aber, in dem Maasse, wie der Jodgehalt der Lösung abnimmt, durch Jodentziehung durch das Bleiacetat, unter Abscheidung von unlöslichem basischem Bleijodid, wieder allmälig zerstört wird. Diese Zerstörung tritt umso rascher ein, je mehr die Bleiacetatmenge die Jodmenge überwiegt und je höher die Temperatur der Lösung ist. Kocht man die frisch bereitete Mischung beider Lösungen in einem Proberöhrchen einige Secunden lang auf und giesst sie sofort in kaltes Wasser, so erhält man sogleich die erwähnte lebhaft braunrothe Fällung, wartet man aber eine Minute lang, so entsteht kein Niederschlag mehr.

Aus diesen Gründen ist es erforderlich, dass bei der Darstellung der Verbindung die Einwirkung der alkoholischen Lösungen aufeinander durch den Wasserzusatz rechtzeitig unterbrochen wird; bei den oben angeführten Mengenverhältnissen zwischen Bleiacetat, Jod, Alkohol und Wasser und einer Temperatur gegen 20° erfahrungsgemäss nach etwa 14—16 Stunden. Auch die Nothwendigkeit, den ausgeschiedenen Niederschlag von der bleiacetathältigen Flüssigkeit möglichst rasch zu trennen, leuchtet hieraus ein, wenngleich die nach der Fällung viel wasserreichere Lösung auf den Niederschlag nur mehr sehr langsam einwirkt.

Die Bildung der Verbindung dürfte so erfolgen, dass der Essigsäurerest im Bleiacetat durch das Jod verdrängt wird und mit dem Alkohol Essigäther und Sauerstoff liefert, welch letzterer wieder einen Theil des Alkohols zu Essigsäure oxydirt, ein anderer Theil des Bleiacetates wird durch Wasser

zerlegt, unter Abspaltung von Essigsäure, welche mit dem Alkohol zu Essigäther zusammentritt:

«4. $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 10J + 10C_2H_5.OH =$
$2PbO.PbJ_2.J_3 + 9C_2H_3O.OC_2H_5 + 6H_2O.$»

Möglich wäre es auch, dass das Trijodbleioxyjodid in der Lösung als solches noch gar nicht besteht, sondern erst durch Einwirkung des Wassers auf eine in Alkohol lösliche, leicht zersetzliche Verbindung von Bleiacetat mit Bleijodid bei Gegenwart von Jod gebildet wird. Die Darstellung einer solchen Verbindung ist aber bis jetzt nicht gelungen.

# Über pyridinartige Basen im Erdöl

von

**Roman Zaloziecki,**
*Docent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg.*

Viele Erdöle enthalten Stickstoff, dessen Menge mitunter als ziemlich ansehnlich angeführt wird. So gibt Peckham[1] den Gehalt an Stickstoff in kalifornischen Ölen zu $1^{0}/_{0}$, ebenso Boussingault[2] im Öl von Pechelbronn mit $1 \cdot 1^{0}/_{0}$ an; im Allgemeinen jedoch bewegt sich derselbe in Grenzen von Zehnteln oder Hundertsteln Procenten. Diese geringe Menge Stickstoff macht die Erforschung seiner Verbindungen zu einer sehr schwierigen Aufgabe, trotzdem die Lösung derselben eine hervorragende Bedeutung für die Abstammung und Bildung des Erdöles liefern könnte. Es wurde öfters berichtet vom Auftreten von Ammoniak im Rohöl; Carnegie[3] erwähnt, dass die Gasquelle in Pittsburg nach dem Erschliessen krystallinisches Ammoncarbonat auswarf, Radziszewski[4] gibt an, dass Ammoniak bei der Zersetzung schwerer Ölfractionen bei der Destillation sich ausschied, Grabowski[5] nahm den Geruch von Benzoizonitril bei der Destillation galizischen Rohöls wahr. Fr. Bandrowski[6] endlich untersuchte das Rohöl von Sloboda rungurska und folgerte auf Grund von Analysen des aus einer grösseren Menge Öls extrahirten basischen Bestandtheils und

[1] Report on the prod. tech. and uses of petroleum etc. 53.
[2] Compt. rend. 96. 1454.
[3] Iron and Steel 1885.
[4] Monatsh. f. Chem. 1887, VIII, 224.
[5] Sitzungsberichte d. Krakauer A. 1872.
[6] Monatsh. f. Chem. 1887, VIII, 224.

aus qualitativen Reactionen die Anwesenheit von alkaloidartigen Basen im betreffenden Erdöle.

Die basischen Verbindungen habe ich auch zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht und trotz der damit verbundenen Schwierigkeiten eine etwas grössere Menge im reinen Zustande dargestellt, welche, wenn auch nicht zum genauen Studium der Verbindungen führen konnte, immerhin gewisse Anhaltspunkte über das Verhalten und den Charakter dieser Körper zu bieten im Stande ist. Zu den Versuchen habe ich Säuretheer aus der Fabrik in Drohobycz vom Herrn Director J. Metzis, welcher das Öl von Boryslaw und Umgebung verarbeitet bekommen. Die Abfallsäure wurde vorerst auf circa 50° B. verdünnt, wobei sich eine theerige Schicht von der verdünnten rothbraun gefärbten Säure abschied, in welcher eventuell die basischen Verbindungen in Form von schwefelsauren Salzen zu suchen waren. Nach weiterer Verdünnung der abgeheberten Säure und längerem Stehenlassen schied sich noch ein Theil theeriger Bestandtheile, ab und die klare Lösung wurde mit Ätzkalk neutralisirt. Der Neutralisationspunkt war nicht nur durch den Farbenumschlag von roth in gelb, sondern auch durch den Geruch leicht und sicher zu erkennen, denn der ursprünglich aromatisch ätherische Geruch schlug beim Überschreiten der Neutralisationsgrenze in einen charakteristischen pyridinartigen um, welcher von der Zersetzung der Salze organischer Basen zeugte. Im Folgenden habe ich die Neutralisation in grösseren Portionen von je 1 *l* mit Kalk in einem Gefäss bis nahe an das Ende geführt, die steife Masse in einen frischen Kolben abfiltrirt, einen Überschuss von Kalk zugesetzt und die abgeschiedenen Basen im Dampfstrome abdestillirt. Dieser Vorgang hat sich besser bewährt, als eine Extraction mit Äther, welcher auch theerige und harzige Substanzen aufnahm. Das mit Wasser condensirte Dampfdestillat schied an der Oberfläche Fetttropfen aus, welche gesammelt, von Wasser geschieden mit Salzsäure in Salze verwandelt, mit Lauge versetzt und nochmals mit Dampf übertrieben wurden. Das ölige Destillat war klar, hell gefärbt, reagirte basisch und zeigte den charakteristischen Pyridingeruch, wenn auch in gedämpfter, nichtsdestoweniger ausgesprochener Form; beim längeren Stehen



färbte es sich dunkelgelb, später braun, wurde jedoch auch in der Kälte nicht fest. In Wasser nur in sehr geringer Menge löslich, wurde es leicht von Äther, Alkohol und Säuren gelöst, die gebildeten Salze waren nicht zum Krystallisiren zu bringen. Mit Salzen der Schwermetalle gaben salzsaure Salze der Basen Niederschläge, und zwar mit Quecksilberchlorid einen weissen sich schwärzenden, mit Quecksilberchlorid und Jodkalium einen gelben, mit Ferrocyankalium einen blassgrünen, mit Kupfersulfat eine grüne, mit Eisenchlorid und Salzsäure eine rothe Färbung, und mit Silbernitrat wurde metallisches Silber reducirt. Mit Platinchlorid wurde ein amorpher, schmutzig gelber Niederschlag erhalten, welcher in Alkohol vollkommen, in Wasser theilweise, in Äther unlöslich und in der Wärme leicht zersetzbar war. Um das Platindoppelsalz theilweise zu reinigen, habe ich den Niederschlag mit lauwarmem Wasser nach dem Abfiltriren gewaschen und Rückstand und Filtrat gesondert behandelt, denn nach längerem Stehen haben sich im Filtrate dunkelgelb gefärbte krystallinische Bildungen gezeigt, welche abgeschieden und zur Analyse vorbereitet wurden; desgleichen wurde auch der ausgewaschene und getrocknete Rückstand analysirt.

Analyse des ungelösten Rückstandes ergab:

| | |
|---|---|
| Pt | 21·84% |
| C | 47·33 |
| H | 4·35 |
| N | 6·73 |
| Cl | 20·71 |

Die Resultate weisen auf das Platindoppelsalz einer sauerstofffreien Base, ähnlich wie die von Bandrowski analysirte, jedoch kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer, welche in der Chinolin- eventuell Dichinolinreihe ihre Repräsentanten hätte, wenn eine Berechtigung wäre, dieselbe im reinen Zustande vorauszusetzen, was durchaus nicht der Fall sein kann. Mit mehr Begründung muss man der aus der wässerigen Lösung krystallisirenden Substanz chemische Reinheit zugestehen, und lassen sich die nachstehend mitgetheilten Analysenergebnisse recht gut zur Aufstellung einer Formel verwerthen.

Die Analyse der krystallinischen Substanz hat ergeben:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Pt | 30·12 | 30·23 |
| C | 36·96 | |
| H | 5·89 | |
| N | 4·7 | |
| Cl | 22·65 | 22·73 |

Diese Zahlen können in die Formel einer Platosoverbindung eines normalen oder besser eines hydrirten Pyridins mit guter Übereinstimmung unterstellt werden. Pyridin mit 10 Kohlenstoffatomen, also ein Coridinplatosodoppelsalz verlangt:

| | | |
|---|---|---|
| Pt | 31·02 | $(C_{10}H_{15}NCl)_2PtCl_2$ |
| C | 37·79 | |
| H | 4·70 | |
| N | 4·41 | |
| Cl. | 23·08 | |

Das Dihydrociridinplatosochlorid

| | | |
|---|---|---|
| Pt | 30·83 | $(C_{10}H_{17}NCl)_2PtCl_2$ |
| C | 37·55 | |
| H | 5·32 | |
| N | 4·38 | |
| Cl. | 22·92 | |

Ebenso oder noch besser werden die Analysenresultate stimmen für die Formel des Tetrahydrocoridinplatosochlorids $(C_{10}H_{19}NCl)_2PtCl_2$ oder des Hexahydrocoridinplatosochlorids $(C_{10}H_{21}NCl)_2PtCl_2$. Eine Entscheidung ist schwierig auf Grund der Analyse allein zu treffen.

Im Allgemeinen bin ich geneigt, diese basischen Verbindungen für hydrirte Pyridinderivate anzunehmen, insbesondere aus dem Verhalten in wässeriger Lösung auf Grund der Anderson'schen Reaction. Wie bekannt, zersetzen sich die normalen Platindoppelverbindungen $(C_nH_{2n-5}NHCl)_2PtCl_4$ der Pyridinbasen beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von zwei

Molekülen HCl in Platosoverbindungen $(C_nH_{2n-5}NCl)_2PtCl_2$. Nach Oechsner de Coninck[1] verändern sich die normalen Chinolindoppelsalze beim andauernden Kochen mit Wasser nicht; dagegen leicht die hydrirten Chinoline (Tetrahydrochinolin). Nachdem die normalen Pyridine dieser Umwandlung unterworfen sind und die Hydrirung des Kernes dem Vorgange ungemein günstig zu statten kommt, wie die Tetrehydrochinoline beweisen, so werden die hydrirten Pyridine voraussichtlich eine grosse Labilität zeigen und ihre Platindoppelsalze einer leichten Zersetzung unterliegen, welche sich in erster Linie durch Übergang in Platosoverbindungen unter Abspaltung von 2HCl documentiren wird. Dieses Verhalten der Basen kann ungezwungen durch die mehr oder weniger ausgesprochenen basischen Eigenschaften der normalen und hydrirten Derivate erklärt werden, indem Basen mit stärkeren basischen Eigenschaften viel beständigere Platindoppelverbindungen eingehen werden, als die weniger basischen Substanzen, dass mithin mit der Abschwächung dieser Eigenschaften auch die Stabilität dieser Doppelverbindungen ins Schwanken geräth. Da nun durch die Wasserstoffaddition gleichzeitig der basische Charakter der typischen Substanzen im abnehmenden Sinne beeinflusst wird, so sind in der hydrirten Doppelverbindung die sauren Componenten naturgemäss in einem bedeutend lockeren Zusammenhange und können um Vieles leichter und vollkommener abgespalten werden. Muss man daher zur Darstellung der Platosoverbindungen normaler Derivate längeres Kochen mit Wasser in Anwendung bringen, so wird eventuell bei einem hydrirten Kerne, übrigens von der Hydrirungsstufe und der allgemeinen, den basischen Charakter beeinflussenden Kohlenstoffanhäufung im Molekül abhängig, die Zersetzung durch blosse Behandlung mit Wasser ermöglicht werden können. Bereits am Eingange wurde erwähnt, dass das Gemisch der ursprünglich dargestellten Platindoppelsalze leicht zersetzlich war und es ist deshalb ganz natürlich, dass beim Auswaschen mit warmem Wasser ein Theil der Verbindung zersetzt wird im Sinne der Anderson'schen Reaction, dass mithin die Annahme

[1] Chemie d. Pyridins etc. C. v. Buschka 244.

nicht der Berechtigung entbehrt, in den untersuchten basischen Substanzen hydrirte, und zwar voraussichtlich mehrfach hydrirte Pyridinderivate vorauszusetzen.

Von hohem Interesse ist diese Thatsache für die genetischen Theorien des Erdöles, denn die Pyridinderivate, normale wie hydrirte, sind Zersetzungsproducte des Thierkörpers, und viele von ihnen sind bei Gährungen und Fäulnissprocessen der Thiercadaver und Thiersubstanzen entdeckt worden.

---

# Über das Vorkommen und die Bildung von Glaubersalz in den Kalibergwerken von Kalusz

von

**Roman Zaloziecki,**
*Docent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg.*

Bekanntlich finden sich ausser in der norddeutschen Tiefebene Kalisalze in abbauwürdigen Quantitäten in der Salzformation von Kalusz in Galizien. Im Gegensatze zu den mächtigen und reinen Salzmassen des Harzer-Magdeburger Beckens ist die Hauptmasse des Kaluszer Salzgebirges ein Salzthon (Haselgebirge) in seinen untersten Gliedern reich an Salz (ungefähr 50%), welches seit dem Mittelalter dem Salinenbetriebe dienstbar gemacht wird, in den oberen Regionen mit geringen Mengen Kali und Magnesiasalze gemischt. In dem oberen Theile des Haselgebirges inmitten des Salzthons treten zwei interessante Kalivorkommnisse auf, das 10—12 *m* mächtige Kainitlager, dessen Erstreckung in SW-Richtung noch nicht ganz erforscht ist und schätzungsweise in der erschlossenen Ausdehnung einen Ertrag von zwei Millionen MC verspricht[1] und Sylvin im südöstlichen Theile des Bergwerkes in dünnen Schichten Linsen und Nestern im Ganzen von keiner grösseren Bedeutung, weil die Hauptmasse desselben von der weiland Kaligesellschaft bereits abgebaut wurde. Auch andere Mineralien, Anhydrit Gyps, Carnallit, Pikromerit, Syngenit wurden an verschiedenen Stellen des Lagers aufgefunden, welches von salzarmem Thon und Gyps überdeckt wird.

[1] J. Niedzwiecki, O formacyi solnej Kalusza. Kosmos 1891.

Bei einem Besuche des vom Ärar jetzt wieder in Angriff genommenen Schachtbetriebes des Kainitlagers fand ich an einer Stelle, an einer Kluft, die dem Antriebe eines Verbindungsstollens zwischen dem I. und II. Horizonte ihr Dasein verdankt, in die obere Zone des Kainits hineinreicht und den Tagwässern Zutritt verschafft hat, Krystallbildungen in ausgiebigem Masse, welche aus den hervorsickernden Laugen an den Spalten sich absetzten. Diese Bildungen wurden nicht weiter beachtet, denn man hielt die Krystalle für Sylvin; ich entnahm jedoch eine Probe derselben, um sie gelegentlich zu untersuchen. Das Aussehen der grossen prismatischen Krystalle war farblos, durchscheinend, beim Stehen trübten sie sich und verwitterten leicht. Bereits diese Anzeichen schlossen eine Verwechslung der Substanz mit Sylvin vollständig aus und eine ausgeführte Analyse ergab, dass wir es fast mit einem reinen krystallisirten Natriumsulfat zu thun haben von der Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Wasser | 52·25% |
| Natriumsulfat | 42·50 |
| Kaliumsulfat | 1·56 |
| Calciumsulfat | 0·33 |
| Chlornatrium | 1·85 |
| Chlormagnesium | 0·87 |

oder 93·55% $Na_2SO_4 + 10H^2O$.

Das Vorkommen von Natriumsulfat in den Kalibergwerken ist meines Wissens keiner Berücksichtigung bis nun unterzogen worden, so dass ich mich berechtigt glaubte, den Ursprung desselben näher zu untersuchen.

Vorerst war ich der Meinung, mit bereits fertig gebildetem Producte rechnen zu müssen, welches durch Auslaugung der oberen Deckschichten durch Tagwässer an die Stelle des Absatzes geführt wurde. Eine Untersuchung des dem Kainit als Decke dienenden Gypsthones, die ich nachstehend wiedergebe, belehrte mich über die Irrthümlichkeit dieser Voraussetzung und folgerte die Annahme, die Bildung des Glaubersalzes in die Kainitschichte selbst durch Wechselwirkung der Bestandtheile bei Aufnahme von Wasser zu verlegen.



Analyse des Deckthons:

| | | |
|---|---|---|
| | Wasser | 8·91% |
| | Unlöslich in Salzsäure | 48·24 |
| In Wasser löslicher Bestandtheil | Chlornatrium | 4·53 |
| | Chlorkalium | 0·63 |
| | Chlormagnesium | 2·05 |
| | Calciumsulfat | 0·52 |
| In Salzsäure löslicher Bestandtheil | Eisenoxyd und Thonerde | 14·56 |
| | Kalk | 5·69 |
| | Magnesia | 4·34 |
| | Schwefelsäure | 8·31 |

Die synthetischen Laboratoriumsversuche, denn um diese hat es sich gehandelt um eine Entscheidung über die Bildung des Natriumsulfats zu verschaffen, mussten in ihrer Anordnung den Bedingungen der Wirklichkeit angenähert werden. Zu diesem Zwecke habe ich Filtrationen einer dünnen Salzsoole, wie sie beim Durchsickern der oberen salzarmen Deckschichten immerhin entsteht, durch gemahlenen Kainit vorgenommen und das Verhalten der dabei resultirenden Laugen studiert. Die Ausführung des Versuches geschah folgendermassen.

In eine ziemlich enge, unten ausgezogene und mit einem Asbestpfropf geschlossene Röhre wurde in einer 30*cm* hohen Schichte gemahlener Kainit aus Kalusz von der Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Wasser | 15·84% |
| Unlösliches | 11·07 |
| Kaliumsulfat | 17·03 |
| Magnesiumsulfat | 13·05 |
| Chlormagnesium | 9·54 |
| Chlornatrium | 31·33 |
| Calciumsulfat | 2·24 |

Dicht eingetragen und in einem Raume, dessen Temperatur innerhalb 5—8° schwankte, durch diese Schichte eine 10%ige Kochsalzlösung langsam durchsickern gelassen und das Filtrat in 4 je 50*cc* fassende Portionen gesondert aufgefangen, zum

Schlusse den ausgelaugten Rückstand mit Wasser ausgekocht und als fünfte Portion der Untersuchung beigesellt.

Vorerst beobachtete ich des Verhalten der vier ersten Filtratantheile bei ruhigem Stehen im kalten Zimmer; darauf wurden einzelne Laugen einer Concentration unterworfen und die ausgeschiedenen Bestandtheile untersucht.

Bereits die freiwillige Krystallisation hat mich über die gute Anordnung des Versuches und über die Richtigkeit meiner Voraussetzung belehrt, denn in der zweiten Portion haben sich über Nacht schöne rhombische Krystalle gebildet, welche bei der Analyse sich als fast reines $Na_2SO_4 + 7H^2O$ erwiesen haben.

Nachdem aus den übrigen Portionen auch nach längerem Stehen keine freiwilligen Abscheidungen erfolgten, wurden dieselben nach und nach abgedampft und fractionirte Fällungen hervorgerufen, deren Untersuchung mich noch öfters von dem Vorhandensein von Natriumsulfat unterrichtet hat, wie man aus der nachstehenden Zusammensetzung der Resultate entnehmen kann.

Portion I. Freiwillig nichts. Beim Eindampfen Gyps. Kaliummagnesiumsulfat (Schönit) und Kochsalz; in Lösung Chlormagnesium.

Portion II. Freiwillig Natriumsulfat mit $7H^2O$. Beim Eindampfen Gyps, Kochsalz; in Lösung Chlormagnesium.

Portion III. Freiwillig nichts. Beim Eindampfen Natriumsulfat in monoklinen Prismen. $Na_2SO_4 + 10H^2O$. Salz mit Gyps.

Portion IV. Freiwillig nichts. Beim Eindampfen Natriumsulfat mit etwas Gyps.

Portion V. Durch Auskochen und Abdampfen des Rückstandes Gyps. Natriumsulfat mit Kaliumsulfat.

Wie man sieht, bildet sich bei der Einwirkung von Salzlösung auf Kainit in niedrigen Temperaturen in reichlicher Menge Natriumsulfat, welches auch freiwillig bei entsprechender Concentration zur Ausscheidung gelangen kann. Die Entstehung desselben in Kainitschichten durch Einsickerung von Soole oder Wasser allein, falls der Kainit selbst eine bedeutende Menge Salz enthält, findet desshalb in diesen Vorgängen ihre vollständige Auslegung.

Was die Wechselwirkung der einzelnen Bestandtheile des Kainits anbelangt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die Reaction zwischen dem Chlornatrium und Magnesiumsulfat vor sich gegangen ist nach der Formel:

$$2NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2$$

d. h. ebenso, wie künstlich die Sels mixtes, d. h. das mit Bittersalz gemengte Salz, der durch Verdunstung der Meereslaugen in Salzgärten von 32·5—35° B. erhaltenen Producte durch künstliche Abkühlung bis —6 umgesetzt werden.[1]

Auf ähnlichen Vorgängen beruht auch die Bildung von Astrakanit $Na_2SO_4 . MgSO_4$,[2] wenn gleiche Gewichtstheile Chlornatrium und Magnesiumsulfat zusammentreten:

$$2NaCl + 2MgSO_4 = Na_2SO_4 . MgSO_4 + MgCl_2$$

Zweifellos werden auch viele Glaubersalzbildungen in der Natur auf derartige Zersetzungen von Bittersalz durch Salzsoole zurückzuführen sein und zahlreiche glaubersalzführende Mineralquellen wie Clifton, Saint Gervais, Karlsbad, Marienbad, Warmbrun, Franzensbad, Ofen etc.; ferner Erdölwasser dürften ihren Gehalt an Natriumsulfat auch der Umsetzung der Mutterlaugensalze[3] durch Salzsoole verdanken. Dass diese Vorgänge in tieferen Erdschichten sich abspielen, bestätigt nur diese Voraussetzungen, weil die Löslichkeitsverhältnisse von Natriumsulfat in niederen Temperaturen, welche den tieferen Schichten eigen sind, derartigen Umsetzungen zu statten kommen.

Nicht unerwähnt mag zum Schlusse die Beobachtung gelassen werden, welche ich bei meinen Versuchen mit dem Verhalten des Gypses gemacht habe. Vorerst die Thatsache, dass in der Fraction II, von der gesagt wurde, dass daraus freiwillig $Na_2SO_4 + 7H^2O$ auskrystallisirte keine Spur Gyps vor oder mit dem Natriumsulfat gefällt wurde, und dass die Fällung

---

[1] G. Lunge, Chem. Industrie 1883, 225.

[2] Pfeiffer, Chem. Ztg. 9, 451.

[3] Das Bittersalz in der Natur ist nicht ausschliesslich an diese Quelle gebunden und kann auch durch Zersetzung dolomitischer Gesteine mit vulkanischer oder pyritischer Schwefelsäure gebildet werden.

des Gypses erst bei der Concentration in der Wärme, der von den Glaubersalzkrystallen abfiltrirten Lauge eingeleitet wurde. Wir haben hier den merkwürdigen Fall, dass ein schwerlöslicher Körper erst nach dem leichtlöslichen zur Abscheidung gelangt. Dessgleichen haben die anderen Laugen mitunter grössere Mengen Alkalisulfate ausgeschieden und erst nachträglich die Hauptmasse des Gypses fallen gelassen. Es scheinen diese Vorgänge, worauf ich nur aufmerksam machen möchte, auf etwas modificirte Löslichkeitsverhältnisse des Gypses hinzudeuten, besonders in schwefelsauren Salzen, woraus sich je nach der Concentration, Temperatur, gegenseitigen Verhältnissen der Bestandtheile complicirte Bedingungen ergeben und man die Gypsniederschläge in Salzlagern nicht ohne Weiteres schematisch behandeln darf.

---

# Über Hydrojodverbindungen einiger China-alkaloide

von

**Ed. Lippmann** und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

**(Vorgelegt in der Sitzung vom 7. April 1892.)**

Über diese Verbindungen des Chinins und Cinchonins sind von uns vor einiger Zeit drei Abhandlungen[1] erschienen, welche wesentliche Übereinstimmung mit den von anderen Autoren beschriebenen Hydrochlor und Hydrobromderivaten[2] zeigten. Gleichzeitig mit unseren Publicationen hat Skraup mehrere mit Dr. Pum und Dr A. Schubert gemeinschaftlich ausgeführte Mittheilungen[3] über dasselbe Thema veröffentlicht. Dieselben weichen jedoch wesentlich von den unsrigen ab.

Als die bemerkenswertheste neue Thatsache ist jedenfalls die Anlagerung von zwei Molekülen Jodwasserstoff an den Kohlenstoff oben erwähnter Chinabasen von diesen Autoren gefunden worden.

Wir haben nie an der Existenz von Dihydrojodderivaten gezweifelt, die wir auch auf anderem Wege erhalten haben; durch ihre Bildungsweise und ihre sonstigen Reactionen waren wir aber genöthigt, diesen Verbindungen eine verschiedene Constitution beizulegen. Skraup und Schubert haben durch alkoholisches Ammon aus den ursprünglichen Trihydrojodbasen Jodwasserstoff abgespalten, und zwar haben dieselben die zur Abspaltung von ein Molekül Säure nöthige Menge Ammon

[1] Monatshefte 1891, Juli- und Decemberheft. Berichte 1891, Septemberheft.

[2] Skraup, Zorn, Koenigs.

[3] Monatshefte 1891, Juli-, November-, Decemberheft.

verwendet. Auf diese Weise erhielten sie die Dihydrojodverbindungen des Cinchonins und Chinidins; nur von Chinin konnten dieselben kein analoges Derivat darstellen, da dieses in Alcohol sehr löslich ist.

Wir haben seinerzeit diese Versuche beim Cinchonin wiederholt und können die von Skraup und Schubert gemachten Angaben nur zum Theile bestätigen, da wir fanden, dass überschüssiges alkoholisches Ammon das Dihydrojodderivat in Hydrojodcinchonin rasch verwandelt.

Die Einwirkung von Alkalien auf die Trihydrojodderivate der Alkaloide haben wir zum Gegenstand unserer Arbeit gemacht und fanden, dass zwei Moleküle Jodwasserstoff durch Ammon leicht abgespalten werden können, das dritte Molekül erst durch Einwirkung stärker wirkender Reagentien wie alkoholisches Kali eliminirt wird. Wir sehen uns veranlasst, die so erhaltenen Hydrojodverbindungen als Basen, die Dihydrojodide als neutrale und die Trihydrojodide als sauere Salze zu betrachten.

Von den bereits erwähnten Monohydrojodiden haben wir einige bereits beschrieben und sind berechtigt dieselben als krystallisirte, gut charakterisirte Substanzen zu betrachten. Fast alle geben, wie voraussichtlich, neutrale und sauere Salze. Skraup und seine Mitarbeiter konnten dieselben merkwürdigerweise nicht erhalten und betrachten sie auf Grundlage kleiner Analysen Differenzen als unrein, als Gemenge, oder als gar nicht existirend. Was nun die Dihydrojodverbindungen anbelangt, so wurden diese genauer untersucht und nach einer neuen Methode[1] dargestellt. Vor allem fiel uns hier zunächst die leichte Abgabe von Jodwasserstoff an wässeriges Ammoniak auf. Was aber uns noch mehr befremdete, war die Thatsache, dass die Monohydrojodide sehr verdünnte Jodwasserstoffsäure aufnehmen um Di- und Trihydrojodverbindungen zu regeneriren, eine Thatsache, die entschieden gegen

[1] Decemberheft der Monatshefte 1891. Von der dort mitgetheilten Ansicht, das Hydrojodcinchoninjodhydrat sei als Doppelverbindung von Mono- und Trijodid anzusehen, sind wir abgekommen und glauben, wie wir es schon ebendaselbst pag. 665 bemerkt haben, das Trijodid gebe ein Molekül Jodwasserstoff an ein Molekül Hydrojodcinchonin ab.



die Bindung zweier Moleküle Jodwasserstoff an Kohlenstoff spricht. Die erstern zeigen nun alle Reactionen jodwasserstoffsauerer Salze, indem sie an Platinchlorid, Eisenchlorid, Jodsäure, Chlorwasser, salpetrige Säure sehr leicht Jod abgeben, was bei den Monohydrojodiden durchaus nicht der Fall ist!

Bekanntlich verbindet sich Chinin mit zwei Molekülen Jodwasserstoff zu einem saueren Salze; würden sich nach Skraup 2 Moleküle Jodwasserstoff an Kohlenstoff binden, so müsste man sich vorstellen, da eine Verbindung mit vier Jodwasserstoff nicht existirt, dass der Jodwasserstoff seinen Platz wechselt, und vom Stickstoff an den Kohlenstoff wandert, eine Vorstellung, der unter diesen Umständen jede weitere Berechtigung fehlt.

Ferner sind die Dihydrojodverbindungen aus heissem Wasser krystallisirbar und zeigen alle Merkmale salzartiger Verbindungen und können, wenn sie in einem Gemenge mit Monohydrojodiden vorhanden sind, durch die oben erwähnte Jodreaction leicht erkannt werden. Dieselben verbinden sich nur mit einem Molekül einer einbasischen Säure, wesshalb Skraup, Pum und Schubert keine „saueren" Salze dieser Verbindungen darstellen konnten.

### Hydrojodcinchoninjodhydrat

bildet sich auch, wie voraussichtlich, wenn man zu dem unter Wasser suspendirten Monojodhydrat verdünnte Jodwasserstoffsäure zufügt, so dass die Lösung bei hinreichender Verdünnung und Erwärmung neutral oder schwach sauer reagirt; die heiss filtrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten schon das reine Product, das eventuell aus Wasser und Weingeist nochmals umkrystallisirt werden kann, um schliesslich den Schmelzpunkt 187—90° C. zu zeigen.

0·5838 brauchten nach Vollhard 21 $cm^3$ Silberlösung.[1]

[1] Die Methode, deren wir uns bei der Ausführung der folgenden Halogenbestimmungen bedienten, war folgende. Die scharf gewogene Substanz wurde in einem Kölbchen mit einem Überschusse von $^1/_{10}$ Normalsilberlösung versetzt und unter heftigen Schütteln gekocht, nachdem man vorher hinreichend verdünnte Salpetersäure zugesetzt hatte. Hierauf wurde, nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt, mit Wasser verdünnt und nach Vollhard mit Schwefelcyanammonium zurücktitrirt. Die so erhaltenen Resultate wurden mit jenen der Kalkmethode verglichen und identisch gefunden. Soll Jod neben

| | Gefunden | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O2HJ$ |
|---|---|---|
| J..... | 45·85 | 46·15 |

Mit Platinchlorid erfolgt selbst bei Spuren dieser Verbindung Jodausscheidung. Ein Überschuss von Jodwasserstoffsäure überführt die Verbindung in das Trihydrojodcinchonin wie wir dies bereits früher angegeben haben.

**Saueres Hydrojodcinchoninchlorhydrat**

wird in weissen Nadeln erhalten, wenn man überschüssige Salzsäure zu der in Wasser suspendirten Base zufügt und nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure auskrystallisiren lässt. Die Analyse ergab Zahlen, welche sagen, dass die Base sich mit 2 HCl verbunden hat.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{19}H_{22}HJN_2O2HCl$ |
|---|---|---|
| Cl..... | 14·16 | 14·54 |
| J...... | 25·17 | 25·65 |

**Nitrat.** Dasselbe bildet grosse, farblose Nadeln, die aus Wasser umkrystallisirt wurden.

0·3266 *g* erforderten zur Zersetzung 5·9 *cm*³ Silberlösung.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{19}H_{22}HJN_2O2NO_3H$ |
|---|---|---|
| J...... | 22·94 | 23·17 |

**Hydrojodchinidin.**

Wir wollten ursprünglich auch das Chinidin in den Kreis unserer Untersuchung einschalten. Nachdem Skraup das Triwie Dihydrojodchinidin beschrieben und in Betreff der Constitution des letzteren derselben Ansicht ist, wie bei den anderen Chinaalkaloiden, so sehen wir uns veranlasst, unsere Erfahrungen hierüber mitzutheilen. Chinidin wurde als chemisch rein von

Chlor bestimmt werden, so wurden beide Halogene mit $^1/_{10}$ Silberlösung gefällt, der Niederschlag von Chlor- und Jodsilber gewogen und im Filtrat des Halogensilbers das überschüssige Silber mit $^1/_{10}$ Schwefelcyanammonium zurückgemessen. Wird die verbrauchte Silbermenge als Jod oder Chlorsilber berechnet und vom Gesammtgewichte des Chlor und Jodsilbers abgezogen, so erhält man eine Differenz, mit deren Hilfe man nach gewöhnlicher Weise Chlor wie Jod berechnen kann.

E. Merck in Darmstadt bezogen. Dasselbe wurde in das Sulfat übergeführt und mit Jodkalium nach Skraup auf seine Reinheit geprüft. Die aus dem Sulfat gefällte Base wurde nach der Vorschrift von Skraup und Schubert[1] in die zehnfache Menge Jodwasserstoff von der Dichte 1·9 in der Kälte eingetragen und im Dunkeln zwei Tage stehen gelassen. Wir erhielten eine reichliche Ausscheidung von grossen Tafeln, die zur Reinigung aus 50% Alkohol umkrystallisirt wurden und die dann den Schmelzpunkt 230° C. und all die Eigenschaften zeigten, die dem in Kalilauge unlöslichen Trihydrojodchinidin zukommen.

0·5635 *g* brauchten zur Zersetzung 23·7 $cm^3$ Silberlösung.

| | Gefunden | Bericht für $C_{20}H_{24}N_2O_2 3HJ$ |
|---|---|---|
| J...... | 53·41 | 53·79 |

Das so erhaltene Trihydrojodchinidin wurde mit verdünntem wässerigen Ammon längere Zeit in der Kälte oder kurze Zeit in sehr gelinder Wärme (50° C.) digerirt. Darauf wurde abgesaugt, und aus Weingeist umkrystallisirt. Man erhält gut charakterisirte weisse, durchsichtige Prismen, die bei 205—206° C. schmelzen, in Äther wie Wasser schwer löslich sind, doch aus ersterem Mittel in kleinen Nadeln erhalten werden können. Indessen zeigte es sich bald, dass selbst das mit Ammon gefällte Product, wenn es nur hinreichend durch Waschen vom Jodammonium getrennt und im Vacuum getrocknet war, identisch mit dem umkrystallisirten gefunden wurde. Das so erhaltene Product gibt mit Chlorwasser und Ammon Grünfärbung ohne Jodausscheidung.

I. 0·5115 *g* des nur gewaschenen getrockneten Hydrojodchinidins brauchten zur Zersetzung 11·6 $cm^3$ Silberlösung.

II. 0·443 *g* aus Äther umkrystallisirt erforderten 9·8 $cm^3$ Silberlösung.

III. 0·4208 *g* des aus Alkohol gereinigten Productes benöthigten 9·2 $cm^3$ Silberlösung.

IV. 0·1987 *g* gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3904 *g* Kohlensäure und 0·1042 *g* Wasser.

---

[1] Monatshefte 1891. Decemberheft.

| | Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$ | Gefunden I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|---|
| J...... | 28·09 | 28·19 | 28·09 | 28·00 | — |
| C..... | 53·58 | — | — | — | 53·10 |
| H..... | 5·53 | — | — | — | 5·82 |

**Chloroplatinat.** Man erhält dasselbe als gelben Niederschlag, wenn man eine salzsauere Lösung des Hydrojodchinidins mit Platinchlorid fällt und diesen aus viel salzsäurehältigem Wasser umkrystallisirt. Sofort scheiden sich orangegefärbte Blättchen aus, wenn man in eine verdünnte heisse Platinchloridlösung die salzsauere Lösung der Base einträgt. Das im Vacuum getrocknete Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen auf 130° C. nicht entweicht.

I. 0·396 *g* im Vacuum getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0·0866 *g* metallisches Platin.

II. 0·872 *g* wurden mit Kalk geglüht, dann angesäuert filtrirt. In einem Theile des Filtrates wurde das Jod mit salpetriger Säure in Freiheit gesetzt, mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und mit $^1/_{10}$ unterschwefeligsaurem Natrium titrirt. In einer anderen Häfte des Filtrates wurden die Halogene nach Vollhard volumetrisch bestimmt.
0·436 *g* erforderten 33·8 $cm^3$ Silberlösung.
0·436 *g* erforderten 4·8 $cm^3$ $^1/_{10}$ unterschwefliges Natrium.
0·2877 *g* gaben 0·2837 *g* Kohlensäure und 0·0854 *g* Wasser.

| | Gefunden | Berechn. für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ\,PtCl_6H_2 + H_2O$ |
|---|---|---|
| Pt...... | 21·87 | 22·10 |
| J....... | 13·98 | 14·44 |
| Cl...... | 23·74 | 24·22 |
| C...... | 26·89 | 27·30 |
| H...... | 3·43 | 3·29 |

Die saueren Salze des Chinidins sind in Wasser leicht, die neutralen ziemlich schwer löslich. Die ersteren konnten aus ihren Lösungen meistens durch Zusatz freier Säure gefällt erhalten werden.

**Saueres Sulfat.** Dasselbe wurde in feinen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die Krystallwasser enthalten, welches beim Trocknen nur unter Zersetzung der Verbindung entweicht.

I. 0·5495 *g* lufttrockener Krystalle lieferten mit Chlorbaryum versetzt 0·2059 Baryumsulfat.

II. 0·4315 *g* verbrauchten 6·8 $cm^3$ Silberlösung.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ\,SO_4H_2 + 3H_2O$ |
|---|---|---|
| $SO_4H_2$ | 15·76 | 15·31 |
| J | 20·01 | 19·84 |

**Neutrales Nitrat.** Feine, federnartige, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

0·2945 *g* bedürfen zur Zersetzung 5·8 $cm^3$ Silberlösung.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJNHO_3$ |
|---|---|---|
| J | 25·01 | 24·66 |

**Saueres Nitrat.** Deutlich farblose, lichtbrechende Prismen, die sich aus der heissen wässrigen Lösung langsam ausscheiden, wenn man vorsichtig verdünnte Salpetersäure in Überschuss zu dem in Wasser gelösten neutralen Nitrat zusetzt. Das Salz ist in Wasser schwer löslich.

0·6927 *g* im Vacuum getrocknet benöthigten 12·2 $cm^3$ Silberlösung.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ\,2NHO_3$ |
|---|---|---|
| J | 22·36 | 21·97 |

**Saueres Chlorhydrat.** Sehr feine seidenglänzende Nadeln, die sich federartig gruppiren, in Wasser leicht, dagegen in salzsäurehältigem schwer löslich sind.

0·5342 *g* lufttrockene Verbindung erfordern 26·5 $cm^3$ Silberlösung. Das Gesammtgewicht des Chlor und Jodsilber betrug 0·47 *g*.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ\,2HCl + 5H_2O$ |
|---|---|---|
| J | 20·7 | 20·65 |
| Cl | 11·82 | 11·54 |

### Hydrojodchinidinjodhydrat.

Diese Verbindung wurde zuerst von Skraup und Schubert beschrieben, und entsteht, wenn das Trihydrojodderivat durch alkoholischen Ammon in berechneter Menge zersetzt wird. Wir stellten dieselbe Verbindung analog dem Dihydrojodcinchonin aus dem entsprechenden Monohydrojodchinidin und dem Trihydrojodderivat dieser Base dar, indem wir beide Verbindungen in molekularen Mengen in Alkohol lösten und kurze Zeit kochten. Der sich ausscheidende Niederschlag stellt Nädelchen vor, die bei 217° C. schmolzen und den gleichen Jodgehalt zeigten, wie Skraup und Schubert angeben. Auch die übrigen Eigenschaften liessen an der Identität beider Substanzen nicht zweifeln.

0·3676 *g* verlangten zur Zersetzung 12·6 $cm^3$ Silberlösung.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2 2HJ$ |
|---|---|---|
| J ..... | 43·56 | 43·77 |

### Hydrojodchinin.

Nachdem Skraup und Schubert neuerdings die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin studirt haben, und die Ergebnisse dieser Studien, welche vielfach mit unseren Erfahrungen nicht übereinstimmen, hier mitgetheilt haben, so sehen wir uns hiedurch bemüssigt, auf die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung zurückzukommen, und einige in oben erwähnter Abhandlung gemachten Einwürfe zurückzuweisen.

Zunächst glauben Skraup und Schubert wir hätten die Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2 3HJ$ nicht in reinem Zustande erhalten, weil wir einen „wenig glatten" Schmelzpunkt 228—230° C. angeben, während die beiden Autoren 230° C. beobachteten! Ferner stellen sie durch Einwirkung von alkoholischem Ammon auf das Trihydrojodchinin das unreine Hydrojodchinin dar, dessen Analysen sie mittheilen, aus welchen sie die Folgerung ziehen, dass hier ein Gemenge von überwiegend viel $C_{20}H_{25}N_2O_2J$ und wenig $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ vorliege. Aus diesen vollkommen richtigen Prämissen wird der nach unserer Ansicht nicht unbedingt berechtigte Schluss gezogen, dass das ursprünglich gelbe Additionsproduct ein Gemenge zweier isomerer **Salze**



vorstelle $C_{20}H_{24}HJN_2O_2 2HJ$ und $C_{20}H_{24}(HJ)_2N_2O_2HJ$. Diese Anschauung hätte nur dann Berechtigung, wenn die Existenz eines Dihydrojodchinins bewiesen wäre, wo die beiden JH an Kohlenstoffe gebunden gedacht werden müssten.

Wahrscheinlich liegt hier, wie wir aus analogen Fällen schlossen, ein Fall unvollständiger Zersetzung der ursprünglichen gelben Verbindung durch Ammon vor. Nachdem wir constatirt hatten, dass die Hydrojodbase sich nicht leicht aus einem Lösungsmittel umkrystallisiren lässt, dass sich ebensowenig ihre leicht zersetzlichen Salze zur Reinigung eignen, wie bereits Skraup und Schubert gezeigt haben, so entschlossen wir uns, die Untersuchung des ursprünglichen durch Fällung erhaltenen Productes nochmals aufzunehmen.

Zersetzt man das Trihydrojodchinin mit wässerigem Ammon, schüttelt mit wenig Äther aus, und überlässt denselben sich einige Stunden, so bemerkt man die Ausscheidung grosser, durchsichtiger Krystalle, die sich am Boden des Gefässes abscheiden, die rasch getrocknet, näher untersucht wurden. Als eine zwischen Papier getrocknete Probe mit Wasser gekocht wurde, konnte ihr Gehalt an Äther leicht durch seine Entzündlichkeit und Geruch erkannt werden. Es hatte sich unter diesen Umständen eine schöne krystallinische Verbindung von Hydrojodchinin mit Äther gebildet, wo der Äther als Krystalläther das Krystallwasser vertritt. Diese Krystalle enthalten 1 Molekül Äther und verlieren hievon im Vacuum die Hälfte, an der Luft verwittern dieselben bald und werden matt.

Professor Schrauf war so freundlich, durch Herrn Max Tscherne die Messung der ursprünglichen Krystalle mit 1 Molekül Äther im mineralogischen Museum der hiesigen Universität vornehmen zu lassen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

»Rhomboëderähnliche, trikline Formen *a* (100), *b* (010), *c* (001).

$$a : b = (100) : (010) = 68°$$
$$a : c = (100) : (001) = 76°$$
$$b : c = (010) : (001) = 89°$$

Flächen trüb, zerbröckeln uneben.«

0·4847 *g* der ursprünglichen Krystalle benöthigten zur Zersetzung 9·3 $cm^3$ Silberlösung.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ + (C_2H_5)_2O$ |
|---|---|---|
| J........ | 24·37 | 24·14 |

Dieselben Krystalle wurden 12 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und neuerdings untersucht.

I. 0·5598 *g* brauchen zur Zersetzung 11·4 $cm^3$ Silberlösung.
II. 0·2985 *g* benöthigen 6·1 $cm^3$ Silberlösung.
III. 0·188 *g* gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3964 *g* Kohlensäure und 0·107 *g* Wasser.

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{20}H_{25}N_2O_2HJ + {}^1/_2(C_2H_5)_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| J.... | 25·86 | 25·98 | — | 25·97 |
| C... | — | — | 53·39 | 53·98 |
| H... | — | — | 6·32 | 6·13 |

Endlich wurde die ätherfreie Verbindung durch Trocknen im Wasserstoffstrome bei 60° C. dargestellt. Die Krystalle zerfallen in ein weisses, mattes, voluminöses, specifisch leichtes Pulver.

0·1714 *g* desselben lieferten 0·3346 *g* Kohlensäure und 0·0916 *g* Wasser.

0·521 *g* erforderten zur Zersetzung 11·5 $cm^3$ Silberlösung.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$ |
|---|---|---|
| C... | 53·24 | 53·14 |
| H.. | 5·90 | 5·54 |
| J... | 28·03 | 28·03 |

Dieselbe Verbindung kann einfacher erhalten werden, wenn man die ursprüngliche, aus Trihydrojodchinin durch Fällung erhaltene Substanz im Vacuum oder im Wasserstoffstrome bei 50° C. trocknet. Auch durch Lösen des rohen Hydrojodids in Äther, Trocknen derselben mit Ätzkali, und theilweises Abdestilliren desselben erhält man Krystalle, welche als identisch mit dem Hydrojodchinin angesehen werden müssen.

I. 0·438 *g* gefällter im Vacuum getrockneter Substanz brauchten 9·66 $cm^3$ Silberlösung.

II. 0·2302 *g* aus Äther dargestellt, erforderten 5 $cm^3$ Silberlösung.

III. 0·1495 *g* ebenfalls wie bei II erhalten, gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·2913 *g* Kohlensäure und 0·0752 *g* Wasser.

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| J | 27·83 | 27·58 | — | 28·03 |
| C | — | — | 53·14 | 53·14 |
| H | — | — | 5·58 | 5·54 |

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Hydrojodchinins liegt bei 150—155°, nachdem lange vorher die Substanz sich geschwärzt hat. Gegen 100° C. tritt bereits Erweichung ein, was uns irrthümlich zuerst veranlasst hat, den Schmelzpunkt bei 95° C. anzunehmen.[1]

Chinin, Chinidin, Cinchonin verbinden sich mit Jodwasserstoff, um die entsprechenden Hydrojodverbindungen zu bilden, die ganz analog den Hydrochlor- und Hydrobromverbindungen constituirt sind. Die Anlagerung des zweiten Moleküls Jodwasserstoff in den Hydrojodjodhydraten erfolgt nicht am Kohlenstoff, sondern am Stickstoff, und zwar, wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung annahmen, im hydrirten Atomcomplex des Chinins $C_{10}H_{15}NO$. Die Hydrojodapobasen werden sich wie voraussichtlich gegen verdünnte Alkalien ähnlich verhalten.

In Betreff der jodfreien Basen sei noch erwähnt, dass wir bisher keinen Grund hatten, an der einheitlichen Natur des von uns erhaltenen Isochinins zu zweifeln! Allerdings konnte die Base nur aus Äther, Alkohol umkrystallisirt werden, und waren wir Materialmangels wegen verhindert, ihre Salze durch Umkrystallisiren zu reinigen oder zu trennen.

Das Hydrojodcinchonin gibt bei der Entjodung hauptsächlich Cinchonin und eine in Äther leichter lösliche Base. Ebenso verhält sich das Hydrojodchinidin. Wir hoffen nächstens eingehend auf die hier angedeuteten Versuche zurückzukommen.

[1] Mit Chlorwasser und Ammon erhält man smaragdgrüne Färbung ohne Jodausscheidung.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## XIV. SITZUNG VOM 17. JUNI 1892.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 31. Mai l. J. zu Klosterneuburg erfolgten Ableben des seitherigen inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, des Herrn Hofrathes Dr. Theodor Meynert, Professor der Psychiatrie an der k. k. Universität in Wien.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die erschienenen Hefte I—II (Jänner und Februar 1892) des 101. Bandes der Abtheilungen I und III der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der niederösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen über die in der Winterperiode 1891/92 am Donaustrome im Gebiete des Kronlandes Niederösterreich und am Wiener Donaucanale stattgehabten Eisverhältnisse.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt in Prag dankt für die Zuerkennung des Ig. L. Lieben'schen Preises, und die Herren Professoren Dr. Ig. Klemenčič in Graz und Dr. Ernst Lecher in Innsbruck danken für den ihnen zu gleichen Theilen zuerkannten A. Freiherr v. Baumgartner'schen Preis.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner übergibt eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung ichthyologischen Inhaltes unter dem Titel: »Über einige neue und seltene Fischarten in den Sammlungen des k. k. naturhistorischen Hofmuseums«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Über den grössten gemeinschaftlichen Theiler«.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel in Wien übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Studien über stickstofffreie aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren« (II. Mittheilung), von Prof. H. Weidel und J. Hoff.
2. »Zur Kenntniss der Mesityl- und Mesitonsäure«, von Prof. H. Weidel und Dr. E. Hoppe.

Das c. M. Herr Hofrath E. Ludwig übersendet eine Abhandlung des Herrn Prof. F. Emich in Graz: »Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur« (II. Mittheilung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Zur Elasticität der Gase«, von P. Carl Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
2. »Die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente und Verbindungen«, von Prof. Herm. Fritz am Polytechnicum in Zürich.
3. »Über adjungirte lineare Differentialgleichungen«, von Prof. Dr. Georg Pick an der k. k. deutschen Universität in Prag.
4. »Über ein einfaches Hydrodensimeter«, von Prof. Dr. Alois Handl an der k. k. Universität in Czernowitz.

Ferner überreicht der Secretär den von den Professoren J. Luksch und J. Wolf an der k. und k. Marineakademie in Fiume vorgelegten vollständigen Bericht über die an Bord S. M.

Schiff »Pola« in den Jahren 1890 und 1891 durchgeführten physikalischen Untersuchungen im östlichen Mittelmeer.

Das w. M. Herr Prof. Friedrich Brauer bespricht die von Macquart aufgestellte Tachinarien-Gattung *Pachystylum* und weist nach, dass dieselbe wahrscheinlich identisch mit der von ihm und Herrn J. v. Bergenstamm in den Denkschriften beschriebenen Gattung *Chaetomera* sei.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung: »Über Darstellung von Crotonaldehyd«.

Ferner überreicht Herr Prof. Lieben folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über das Verhalten von Thiocarbonaten zu Phenolen«, Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz von Prof. Dr. R. Přibram und C. Glücksmann.
2. »Über die Darstellung von Aldol und Crotonaldehyd«, von W. R. Orndorff und S. B. Newburg aus Ithaka, U. S. of America.

Von Herrn Dr. C. Diener, welcher im Auftrage der akademischen Boué-Commission eine geologische Forschungsreise nach dem centralen Himalaya angetreten hat, wird ein Schreiben ddo. Almora (Kumaon), 23. Mai l. J. vorgelegt.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Fletcher, L., The optical indicatrix and the transmission of light in crystals. London, 1892, 8°.

Haeckel, Ernst, Anthropogenie oder Entwickelungsgeschichte des Menschen. Keimes- und Stammes-Geschichte. I. Theil. Keimesgeschichte oder Ontogenie; II. Theil. Stammesgeschichte oder Phylogenie. (Mit 20 Tafeln, 440 Textfiguren und 52 genetischen Tafeln.) Leipzig, 1891; 8°.

Spezia, Georgio, Sull'origine del solfo nei giacimenti solfiferi della Sicilia.

Siemens, Werner, Wissenschaftliche und technische Arbeiten. I. Band. Wissenschaftliche Abhandlungen und Vorträge. (Mit dem Bildnisse des Verfassers und 41 Abbildungen im Texte.) II. Band. Technische Arbeiten. (Mit 204 Textfiguren.) Berlin, 1891; 8°.

---

# Preisaufgabe

## für den von **A. Freiherrn v. Baumgartner** gestifteten Preis.

(Ausgeschrieben am 30. Mai 1886; erneuert am 30. Mai 1889 und am 30. Mai 1892.)

Die mathem.-naturw. Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften hat in ihrer ausserordentlichen Sitzung vom 27. Mai 1892 beschlossen, für den A. Freiherr v. Baumgartner'schen Preis folgende Aufgabe abermals zu erneuern.

Der Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und chemischer Constitution ist an einer möglichst grossen Reihe von Körpern in ähnlicher Weise zu untersuchen, wie dies Landoldt in Bezug auf Refraction und chemische Constitution ausgeführt hat; hiebei ist wo möglich nicht nur der unmittelbar sichtbare Theil des Spectrums, sondern das **ganze** Spectrum zu berücksichtigen.

Der Einsendungstermin der Concurrenzschriften ist der 31. December 1895; die Zuerkennung des Preises von 1000 fl. ö. W. findet eventuell in der feierlichen Sitzung des Jahres 1896 statt.

---



## XV. SITZUNG VOM 23. JUNI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft III (März 1892) des 101. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das k. und k. Reichs-Kriegs-Ministerium »Marine-Section« theilt mit, dass den Wünschen der kaiserlichen Akademie hinsichtlich der während der diesjährigen Expedition S. M. Schiffes »Pola« einzuhaltenden Route, der durchzuführenden Arbeiten und des herzustellenden Einvernehmens zwischen dem Leiter des wissenschaftlichen Stabes und dem Schiffs-Commando zu ertheilenden Instruction Rechnung getragen werden wird, und dass mit Hinblick auf die während der Campagne zu lösenden Aufgaben, die Entfernung und Ausdehnung des Arbeitsfeldes einerseits und auf die vorgeschrittene Jahreszeit anderseits, die Maximaldauer der diesjährigen Expedition mit zehn Wochen festgesetzt wurde.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung des Dr. Gustav Jäger in Wien vor, betitelt: »Zur Theorie der Flüssigkeiten«, mit dem Ersuchen des Verfassers um deren Aufnahme in die Sitzungsberichte.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Max Müller in Wien vor, welches angeblich folgende Manuscripte enthält:

1. »Project für Lenkbarmachung des Luftschiffes mit vermindertem Kraftbedürfniss bis zu 90%, benannt ,Bugspriet-Luftschiff'.«

2. »Zusammenstellung eines Flugapparates ohne Gasballon, ebenfalls mit Kraftverminderung bis zu 80 %.«

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Archives de Sciences Biologiques, publiées par l'Institut Imp. de Médecine Expérimentale à St. Pétersbourg. Tome I. N° 1 et 2. St. Pétersbourg, 1892; 4°.



# Über die Darstellung von Aldol und Crotonaldehyd

von

**W. R. Orndorff** und **S. B. Newbury.**

In diesem Journal vom November 1891 (S. 543) erschien eine Arbeit von Herrn Haubner, worin der Herr Verfasser erwähnt, dass er Crotonaldehyd nach der von Einem von uns beschriebenen[1] Methode dargestellt habe, aber mit wenig befriedigendem Resultate, da die Ausbeute nur 13% des angewandten Aldehyds betrug. Der Verfasser meint ferner, dass dieser Erfolg vielleicht davon herrühre, dass unsere Arbeit, worin alle nöthigen Vorsichtsmassregeln angegeben sind, ihm nicht zugänglich war. Weitere Erfahrung in dem Gebrauche dieser Methode hat uns nun gezeigt, dass sie beiweitem die bequemste Darstellungsweise des Crotonaldehyds ist, dass aber, um eine gute Ausbeute zu erhalten, die angegebenen Vorsichtsmassregeln ziemlich genau befolgt werden müssen. Es erschien uns daher zweckmässig, unsere Methode in diesen Berichten vollständig zu beschreiben.

Aldehyd, vom Siedepunkt 21°, wird durch Kochen von Paraldehyd mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure dargestellt; um Spuren von unzersetztem Paraldehyd zu entfernen, wird der Dampf durch ein langes, mit Glasperlen gefülltes Hempelrohr geführt.

200 *g* Aldehyd werden bis 0° abgekühlt und vorsichtig in kleinen Portionen in 200 *g* Wasser von 0° eingetragen. Die Temperatur darf nicht 5° übersteigen, sonst geht Aldehyd verloren und die Ausbeute an Aldol und Crotonaldehyd wird verringert.

---

[1] Amer. Chem. Journal, 1890, S. 524.

Sobald die Mischung wieder auf 0° abgekühlt ist, setzt man in kleinen Portionen 10 *g* trockenes, gepulvertes Kaliumcarbonat zu, dabei Sorge tragend, dass nicht die geringste Erwärmung stattfindet. Ist das Kaliumcarbonat gelöst, so entfernt man die Flasche von dem Eiswasser und lässt sie ruhig 12—18 Stunden in Wasser von der Zimmertemperatur an einem kühlen Orte stehen. Eine Temperatur von etwa 10° ist am vortheilhaftesten. Die Einwirkung ist beendet, wenn die Lösung etwas syrupartig geworden ist und eine schwach gelbliche Farbe angenommen hat. Jetzt giesst man die Lösung in einen 1 *l*-Scheidetrichter und schüttelt längere Zeit mit dem gleichen Volumen Äther. Die wässerige Lösung wird von dem Äther getrennt und wieder mit dem halben Volumen Äther ausgezogen. Schliesslich wird die wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt und wieder mit der Hälfte ihres Volumens Äther ausgezogen, um die letzten Reste des Aldols zu gewinnen. Die ätherischen Lösungen werden dann vereinigt und der Äther auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Aldol, enthält aber beträchtliche Mengen von Äther, Aldehyd, Paraldehyd und Wasser. Die Menge des Rückstandes beträgt etwa 90% des angewendeten Aldehyds.

Will man reines Aldol gewinnen, so hat man diesen Rückstand nur bei vermindertem Drucke zu destilliren. Ist die Temperatur bei der Einwirkung des Kaliumcarbonats auf dem Aldehyd nicht zu hoch gestiegen, so erhält man bei dieser Destillation fast keine höheren Condensationsproducte. Bei einem Versuche erhielten wir aus 100 *g* Aldehyd 50 *g* Aldol, vom Siedepunkt 90—110° unter einem Drucke von 40 *mm*.

Um Crotonaldehyd darzustellen, braucht man nur den Rückstand von der Ätherextraction durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke zu zersetzen. Diese Operation muss aber sogleich unternommen werden, da das Aldol beim Stehen in polymere Modificationen (Paraldol) übergeht, woraus beim Destilliren bedeutende Mengen von harzartigen Producten gebildet werden, neben einer geringeren Ausbeute an Crotonaldehyd. Die Destillation geschieht über freiem Feuer, mit Hilfe eines kurzen, mit Glasperlen gefüllten Hempelrohrs. Das

Thermometer sollte eine Temperatur von nicht über 100° zeigen, sonst destillirt etwas unzersetztes Aldol über. In der Vorlage sammeln sich Crotonaldehyd und Wasser, die sich in zwei Schichten trennen, während eine kleine Menge von Harz in dem Destillationskolben zurückbleibt. Dem Destillat setzt man Chlorcalcium zu, bis das vorhandene Wasser damit gesättigt wird, giesst das Ganze in einen Scheidetrichter und schüttelt, um Wasser und Aldol möglichst vollständig zu entfernen. Die wässerige Lösung wird dann von dem Crotonaldehyd getrennt, und letzteres durch Kochen mit Chlorcalcium am Rückflusskühler entwässert. Das Crotonaldehyd wird schliesslich gereinigt durch fractionirte Destillation aus einem Destillirkolben, dessen Hals mit Glasperlen gefüllt ist.

Aus 200 *g* Aldehyd wird regelmässig 48—50 *g* reines Crotonaldehyd vom Siedepunkt 104—105° erhalten, oder etwa 30% der theoretischen Ausbeute. Die ganze Operation ist leicht auszuführen und braucht nur wenig Zeit.

---

# Über Darstellung von Crotonaldehyd

von

**Ad. Lieben,**

w. M. k. Akad.

Die vorstehende Mittheilung von Orndorff und Newbury veranlasst mich die Darstellungsmethode des Crotonaldehydes, die seit einer Reihe von Jahren in meinem Laboratorium in Gebrauch steht, kurz zu beschreiben. Dieselbe ist auf meine alten Beobachtungen über Einwirkung von Salzlösungen auf Aldehyd gegründet, die mich 1860 zur Entdeckung des heute als Crotonaldehyd bezeichneten Körpers geführt haben, und ist gelegentlich der häufigen Bereitungen des Crotonaldehydes, die im hiesigen Laboratorium von mir und Anderen vorgenommen wurden, insbesondere durch Versuche von Fossek, weiter ausgebildet worden.

Als condensirendes Agens wird eine circa 28-procentige wässerige Lösung von essigsaurem Natrium benützt, die mit Acetaldehyd in horizontal gelegten zugeschmolzenen Röhren erhitzt wird. Auf $10\,cm^3$ Salzlösung kommen $50\,cm^3$ Aldehyd; doch ist dies Verhältniss nicht von grosser Bedeutung, so dass annähernd dieselbe Wirkung, wenn auch etwas langsamer, durch Anwendung von bloss $5\,cm^3$ Salzlösung auf $50\,cm^3$ Aldehyd erreicht werden kann.

Von massgebender Bedeutung für den Verlauf der Reaction und die zu erhaltende Ausbeute ist dagegen die Temperatur, der die Röhren ausgesetzt werden, und zwar hat sich 97° als die günstigste Temperatur erwiesen. Kleine Schwankungen etwa von 95° bis höchstens 100° sind zulässig. Wenn die Temperatur aber auch nur wenige Grade über 100° steigt, so wird die Ausbeute an Crotonaldehyd wesentlich verringert,

indem höhere Condensationsproducte entstehen. Bei niedrigerer Temperatur dagegen bleibt sehr viel Acetaldehyd unverändert, und wenn dieser auch wiedergewonnen und neuerlicher Condensation unterworfen werden kann, so geht doch auf diese Art viel Zeit verloren. Übrigens lässt sich auch bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen, sobald man eben der reichlichen Bildung höherer Condensationsproducte aus dem Weg gehen will, nicht vermeiden, dass etwa 30—33% des angewandten Aldehyds der Condensation entgehen.

Wenn man den abgekühlten Aldehyd in die mit Natriumacetatlösung beschickten Röhren giesst, so bildet er zuerst eine aufschwimmende Schicht. Beim Umschütteln nach dem Zuschmelzen tritt vollständige Mischung ein, während Krystalle von Natriumacetat herausfallen. Erhitzt man dann im horizontalen Luftbade, so bilden sich wieder zwei Schichten und das ausgeschiedene Salz geht in Lösung. Während der Dauer des Erhitzens nimmt die obere Schicht ziemlich erheblich an Volum ab, während die untere Schicht etwas zunimmt. Die gesammte Flüssigkeit in der Röhre erleidet eine Contraction auf etwa $^7/_8$ des ursprünglichen Volums. Die Reaction kann als beendet gelten, wenn keine erhebliche Volumänderung mehr erfolgt, was nach etwa 36-stündigem Erhitzen der Fall ist. Die obere Schicht zeigt bei Einhaltung der richtigen Temperatur einen Stich ins Gelbe, während sie bei zu niedriger Temperatur farblos, bei zu hoher gelb ist, und zwar umso dunkler gelb, je höher die Temperatur war und je mehr höhere Condensationsproducte infolgedessen entstanden sind.

Nach beendetem Erhitzen wird der Inhalt sämmtlicher erhitzter Röhren in einen Kolben überleert und aus dem Wasserbade abdestillirt, das Destillat einer neuerlichen Destillation aus dem Wasserbade unterworfen, die beiden Rückstände vereint und mit Hilfe von Wasserdampf destillirt, so lang noch Öl übergeht. Aus dem mit dem Öl übergehenden Wasser kann durch wiederholte Destillation noch Öl, das darin gelöst ist, ausgezogen werden.

Auf diese Weise wird das ursprüngliche Rohproduct in drei Theile gespalten: einen Theil, der aus dem Wasserbade abdestillirt ist und lediglich aus Acetaldehyd besteht (von

100 Theilen in Arbeit genommenen Aldehyds werden etwa 30—33 Theile zurückgewonnen, die wieder verarbeitet werden können), — einen Theil, der mit Wasserdampf abdestillirt ist (etwa 42 Theile von 100 Theilen Aldehyd), — endlich einen kleinen mit Wasserdampf nicht flüchtigen Antheil, der aus einem dicklichen Öl und zum kleinen Theil auch aus einer in Wasser löslichen Substanz besteht.

Das mit Wasserdampf abdestillirte Öl besteht etwa zur Hälfte aus Crotonaldehyd, der durch fractionirte Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre daraus gewonnen werden kann. Die andere Hälfte besteht aus höheren Condensationsproducten, Wasser und etwas Acetaldehyd. Bei der fractionirten Destillation ist es räthlich, um Zersetzung der höher siedenden Condensationsproducte hintanzuhalten, die Temperatur nicht über 130° steigen zu lassen, und wenn diese Grenze erreicht ist, die Destillation im Vacuum fortzusetzen.

Da von 100 Theilen in der beschriebenen Weise verarbeiteten Acetaldehydes 30 Theile zurückgewonnen werden, so haben 70 Theile Aldehyd 42 Theile mit Wasserdampf abdestillirtes Öl, in dem 21 Theile Crotonaldehyd enthalten sind, geliefert. Die Ausbeute an Crotonaldehyd beträgt daher 30% vom Acetaldehyd oder über 37% von der theoretischen Ausbeute.

# Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren

(II. Mittheilung)

von

Prof. **H. Weidel** und **J. Hoff.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Cinchomeronsäure ($C_7H_5NO_4$) wird, wie dies seinerzeit nachgewiesen wurde, durch die Einwirkung von Natriumamalgam in die stickstofffreie Cinchonsäure[1] verwandelt.

Die Constitution dieser Säure konnte indess nicht festgestellt werden, da die Beobachtung, dass bei hoher Temperatur ein Zerfall derselben in Kohlensäure, Wasser und Pyrocinchonsäure-Anhydrid (Dimethylmaleïnsäureanhydrid $C_6H_6O_3$) eintritt, nicht ausreichend war, um eine Formel zu begründen.

Inzwischen hat die Untersuchung[2] der stickstofffreien, aus den Pyridinmonocarbonsäuren entstehenden Producte ergeben, dass diese, abgesehen von den intermediär gebildeten Verbindungen, dadurch aus letzteren hervorgehen, dass Wasserstoffaufnahme erfolgt und der Complex $-CH=N-CH=$ endlich in $-CO-O-CH_2-$ umgewandelt wird und so δ-Oxylactonsäuren, beziehungsweise δ-Oxy-Dicarbonsäuren entstehen. Demzufolge bildet sich, wie gezeigt wurde, aus der Picolinsäure die δ-Oxy-*n*-Adipinsäure, aus der Nicotinsäure eine δ-Oxy-α-Methylglutar-, aus der Isonicotinsäure eine δ-Oxy-Äthylbernsteinsäure.

---

[1] Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissench. 1874, 1879 und Monatshefte für Chemie 1882, 603.

[2] Monatshefte für Chemie 11, 501.

Da nun die Cinchonsäure auf dieselbe Art aus der Cinchomeronsäure gebildet wird, so war a priori anzunehmen, dass sie ebenfalls als Lactonsäure aufzufassen ist, welche, je nachdem die Bildung der CO-Gruppe an der α- oder α[1]-Stelle erfolgt, die durch die folgenden Schemata ausgedrückte Constitution besitzt:

```
        C—COOH                 CH—COOH              C—COOH
   HC //\ C—COOH        H2C /\ CH—COOH      H2C /\ CH—COOH
      |   ||                |    |              |    |
(α') HC \\/ CH (α)       CO \/ CH2          H2C \/ CO
         N                   O                  O
 Cinchomeronsäure
```

Diese Formeln können auch in nachstehender Weise geschrieben werden:

| I. | II. |
|---|---|
| COOH (2) | COOH (2) |
| CH—CH$_2$—CO (1) | CH—CO—O (1) |
| CH — CH$_2$ — O | CH—CH$_2$—CH$_2$ |
| COOH (3) | COOH (3) |

Nach der Formel I würde die Cinchonsäure als α-β-γ-Butenyl-δ-Oxy-Tricarbonsäure-δ-Lacton, nach II als α-α-β-Butenyl-δ-Oxy-Tricarbonsäure-δ-Lacton zu betrachten sein.

Die Untersuchung, deren Resultate wir im Folgenden mittheilen wollen, hat ergeben, dass die Constitution der Cinchonsäure durch die Formel I ausgedrückt wird, und haben zur Annahme dieser die folgenden Thatsachen geführt.

Die Cinchonsäure tritt in der Regel als zweibasische Säure auf und liefert durch Absättigung mit Carbonaten Salze, die nach der Formel $C_7H_6Me_2O_6$ zusammengesetzt sind; diese Salze gehen bei anhaltender Einwirkung von Hydroxyden allmälig in Verbindungen von der Zusammensetzung $C_7H_7Me_3O_7$ über. Ebenso wird durch Ätherification ein Cinchonsäureester ($C_7H_8O_6(C_2H_5)_2$) gewonnen, der zwei Äthylgruppen enthält und bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Chlorproduct bildet, das durch Zersetzung mit Alkohol in den Monochloräther einer Tricarbonsäure übergeht.

Ist die Cinchonsäure schon durch diese Eigenschaften als Lactonsäure charakterisirt, so wird dies noch weiter bestätigt durch das Verhalten derselben gegen Jodwasserstoff, wodurch die Bildung einer Tricarbonsäure stattfindet, deren Constitution den Formeln I und II entsprechend durch die folgenden Schemata ausgedrückt werden könnte:

| I′ | II′ |
|---|---|
| COOH (2) | COOH (2) |
| $CH-CH_2-COOH$ (1) | $CH-COOH$ (1) |
| $CH-CH_3$ | $CH-CH_2-CH_3$ |
| COOH (3) | COOH (3) |

Diese Säure wäre demnach als α-β-γ- oder als α-α-β-Butenyltricarbonsäure aufzufassen.

Die besprochenen Reactionen reichen nicht aus, um eine Entscheidung über die Zulässigkeit der einen oder anderen Formel zu treffen, dieselbe kann aber auf Grund der Zersetzungen, welche die Tricarbonsäure und die Cinchonsäure erfahren, vorgenommen werden.

Beide Säuren spalten nämlich leicht Kohlensäure ab und bilden Producte von bekannter Constitution.

Eine nach der Formel I constituirte Cinchonsäure wird durch Abspaltung von Kohlensäure bei gleichzeitiger Aufnahme von Wasserstoff genau so wie die Tricarbonsäure I′ folgende Dicarbonsäuren bilden können, und zwar:

Durch Abspaltung der mit (1) bezeichneten COOH-Gruppe: s. Dimethylbernsteinsäure,

durch Abspaltung der mit (2) bezeichneten COOH-Gruppe: α Methylglutarsäure,

durch Abspaltung der mit (3) bezeichneten COOH-Gruppe: Äthylbernsteinsäure,

während nach den Formeln II und II′

durch Abspaltung der mit (2) bezeichneten COOH-Gruppe: *n*-Propylmalonsäure,

durch Abspaltung der mit (1) und (3) bezeichneten COOH-Gruppe: Äthylbernsteinsäure entstehen müsste.

Thatsächlich wird durch Erhitzen der Tricarbonsäure α-Methylglutarsäure gebildet, weiters entsteht durch Destillation der Cinchonsäure Dimethylmaleïnsäureanhydrid, welches durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in Dimethylbernsteinsäure übergeführt werden kann; endlich wird bei Behandlung der Cinchonsäure mit Natriumäthylat δ-Oxyäthylbernsteinsäure erzeugt, die in geeigneter Weise reducirt Äthylbernsteinsäure liefert.

Da nun einerseits aus der Cinchonsäure die nach der Formel I zu erwartenden Producte wirklich erhalten werden, anderseits die lactonartige Natur durch die Basicitätsverhältnisse und durch die Zusammensetzung der Äther nachgewiesen ist, so erscheint die Formel I vollkommen begründet und ist die Cinchonsäure als α-β-γ-Butenyl-δ-Oxytricarbonsäure-δ-Lacton zu betrachten.

Diese Auffassung findet noch eine weitere Stütze durch das Ergebniss der Oxydation. Die Cinchonsäure müsste hiebei eine nach der Formel

$$
\begin{array}{l}
COOH \\
CH-CH_2-COOH \\
CH-COOH \\
COOH
\end{array}
$$

zusammengesetzte Tetracarbonsäure (Allylentetracarbonsäure) liefern, welche mit der bekannten Isallylentetracarbonsäure [1] isomer sein müsste. Von dieser Säure ist bekannt, dass sie ziemlich leicht Kohlensäure abgibt und Säuren von niederer Basicität bildet. Wir haben auch die Tetracarbonsäure nicht erhalten können, sondern haben Glutarsäure, welche offenbar durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Tetracarbonsäure hervorgegangen ist, gewonnen. Die Entstehung der Glutarsäure beweist die δ-Stellung der OH-Gruppe umsomehr, als Fittig und Messerschmidt [2] nachgewiesen haben, dass das Lacton

[1] Bischoff, Annal. d. Chem. u. Pharm. 214, 66.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 208, 99.

der γ-Oxy-Valeriansäure (Valerolacton) bei der Oxydation Bernsteinsäure bildet.

Wir wollen nun die Versuche, die uns zu den mitgetheilten Resultaten führten, im Nachstehenden mittheilen.

### Darstellung der Cinchonsäure.

Das seinerzeit für die Cinchonsäure gegebene Bereitungsverfahren haben wir nach den Erfahrungen, die bei der Untersuchung der Pyridinmonocarbonsäuren gemacht wurden, derart verbessert, dass nun nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden. Am vortheilhaftesten erscheint es, je 50 *g* Cinchomeronsäure in Arbeit zu nehmen; dieselben werden in 1·5 *l* Wasser vertheilt und durch Zugabe von 32 *g* Natriumcarbonat gelöst. Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und so lange mit Natriumamalgam (4%) behandelt, bis die sich bald einstellende Ammoniakentwicklung beendet und die anfänglich eintretende Gelbfärbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und abgedampft; sowie die Ausscheidung von Natriumsulfat beginnt, werden in die Flüssigkeit noch 28 *g* Schwefelsäure eingegeben, welche zur Zersetzung des cinchonsauren Natrons erforderlich sind. Nun wird am Wasserbade bis zur Trockene abgedampft. Der Salzrückstand mit 96% Alkohol bis zur vollständigen Erschöpfung extrahirt. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt ein schwach braungelb gefärbter Syrup, der behufs Entfernung der letzten Spuren von Natriumsulfat in Ätheralkohol (1 : 1) gelöst wird. Der syrupöse Rückstand, der nach dem Abdunsten dieses Lösungsmittels nunmehr resultirt, wird im Vacuum bei 100° C. getrocknet und hierauf esterificirt. Die Darstellung des Äthers haben wir mit Hilfe von Schwefelsäure vorgenommen und haben die getrocknete Rohsäure in einer gleichen Gewichtsmenge von absolutem Alkohol gelöst, mit der doppelten Quantität concentrirter Schwefelsäure vermischt und während 1½ Stunden am Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Reactionsmasse wurde mit circa 400 *g* Eis vermischt und mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe nimmt den Cinchonsäureester leicht auf und hinterlässt ihn als licht bräunlichgelb gefärbte

syrupöse Flüssigkeit, die selbst im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig ist.

Der Ester wurde nun in Wasser (3 *l*) eingetragen und mit Ätzbaryt, der allmälig zugegeben wird, so lange am Rückflusskühler im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit eine bleibende alkalische Reaction zeigte. Schon während der Behandlung mit Ätzbaryt fällt aus der Lösung ein kreidiges, undeutlich krystallinisches, schwer lösliches Barytsalz aus, dessen Menge beim Abkühlen wesentlich zunimmt. Das schwer lösliche Salz (*A*) wird von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, welche behufs Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure behandelt und dann eingeengt wird. Während des Concentrirens scheidet sich noch eine erhebliche Menge der Verbindung (*A*) aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden kann. In der Lösung verbleibt eine zweite Baryumverbindung (*B*).

Die mit (*A*) bezeichnete Partie ist cinchonsaures Baryum, welches behufs Gewinnung der Säure in Wasser vertheilt und mit Schwefelsäure in der Hitze zersetzt wird. Im Filtrat vom Baryumsulfat wird durch Eintragen von Bleicarbonat der Überschuss der Schwefelsäure entfernt. Nach dem Zersetzen des löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine nahezu farblose Flüssigkeit, die, hinreichend eingedampft, schon nach kurzer Zeit bei ruhigem Stehen eine reichliche Ausscheidung von völlig reiner Cinchonsäure gibt. Durch öfteres Umkrystallisiren der Cinchonsäure aus Wasser, eventuell unter Anwendung von Thierkohle, wird die Säure in tadellos reiner Form erhalten.

Die Cinchonsäure bildet farblose, zu harten Krusten verwachsene Krystalldrusen, deren Äusseres lebhaft an Weinsäure erinnert.

In grossen tafelförmigen Krystallen kann sie durch langsames Abdunsten einer verdünnten, wässerigen Lösung über Schwefelsäure im Vacuum gewonnen werden. Die Krystalle erreichen eine beträchtliche Grösse (8—10 *mm* Länge), sind vollkommen durchsichtig, besitzen starken Glasglanz, verändern sich bei längerem Liegen nicht und gehören dem monoklinen System an.

Herr Dr. Hockauf hat die Güte gehabt, die Cinchonsäure im Laboratorium des Herrn Prof. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystalle tafelförmig. Vorhandene Flächen $c$ (001), $m$ (110), $p$ (111). $C$-Fläche quadratisch, tellerförmig vertieft, die reflectirten Signale auf derselben verzogen und verzerrt.

Prismen und Pyramidenfläche lang, schmal, nur abwechselnd gut entwickelt. Zwillinge nach (001) sind beobachtet worden.

Zwei Krystalle wurden gemessen; die nachstehenden Winkelwerthe sind das Mittel aus den Beobachtungen an denselben:

| | | beobachtet | | berechnet | |
|---|---|---|---|---|---|
| $a:c$ | $= (100):(001) =$ | 75° | 20′ | 75° | 23′ |
| $a:d$ | $= (100):(011) =$ | — | — | 43 | 32 |
| $a:m_2$ | $= (100):(\bar{1}10) =$ | 135 | 55 | 136 | 1 |
| $a:p$ | $= (100):(\bar{2}21) =$ | 125 | 44 | 125 | 26 |
| $c:m_1$ | $= (001):(110) =$ | * 79 | 32 | — | — |
| $c:p$ | $= (001):(\bar{2}21) =$ | * 73 | 42 | — | — |
| $c:\delta$ | $= (001):(\bar{2}01) =$ | — | — | 67 | 34 |
| $p:p_1$ | $= (\bar{2}21):(\bar{2}\bar{2}1) =$ | — | — | 85 | 20 |
| $m:m_1$ | $= (110):(1\bar{1}0) =$ | * 87 | 58 | — | — |

$$a:b:c = 1:1\cdot036:0\cdot7667$$

$$\eta = 104° \; 37'.$$

Krystalle farblos, durchsichtig, doppelbrechend. Lage der Auslöschungsrichtung gegen die Kante $c, m$ 45° circa, liegt also in der Symmetrieebene. Austritt der Axen wurde nicht beobachtet.

Spaltbar nach $a$ (100), welche nur als Spaltfläche beobachtet und gemessen wurde.«

Fig. 1.

Die Cinchonsäure ist in kaltem, namentlich aber in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. In Essigäther sowohl wie in Äther ist sie schwieriger, in Benzol unlöslich. Die wässerige Lösung der Säure zersetzt Carbonate sehr leicht, sie wird durch

Bleiacetat, Silbernitrat und essigsaures Kupfer nicht gefällt. Bleiessig fällt die Lösung weiss, der Niederschlag ist in heissem Wasser theilweise löslich. Der Schmelzpunkt der reinen Cinchonsäure liegt bei 168—169° C. (uncorr.). Sie enthält kein Krystallwasser. Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Säure gab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_7H_8O_6$ gerechneten völlig übereinstimmen.

I. 0·2977 *g* Substanz gaben 0·4884 *g* Kohlensäure und 0·1175 *g* Wasser
II. 0·3103 » » 0·5047 » » 0·1203 »

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $C_7H_8O_6$ |
|---|---|---|---|
| C...... | 44·74 | 44·35 | 44·67 |
| H...... | 4·38 | 4·30 | 4·25 |

Die Formel der Cinchonsäure, die seinerzeit aus der Zusammensetzung des Baryumsalzes abgeleitet wurde, haben wir durch die Untersuchung einer Anzahl von Salzen, welche auch das lactonartige Verhalten der Säure beweisen, controlirt.

Secundäres Baryumsalz. Trägt man in eine siedend heisse Lösung der Cinchonsäure Baryumcarbonat so lange ein, als dasselbe gelöst wird, so erhält man aus dem farblosen Filtrat feine, seidenglänzende Nadeln der Baryumverbindung, welche zuweilen auch in grösseren Krystallen anschiesst. Das Salz ist in Wasser schwer löslich, enthält Krystallwasser, das erst bei 210° C. völlig entweicht. Die wässerige Lösung der Verbindung reagirt sauer. Eine Baryumbestimmung ergab:

0·8074 *g* Substanz gaben 0·5881 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

| | $C_7H_6BaO_6$ |
|---|---|
| Ba....42·60 | 42·40 |

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass die lufttrockene Verbindung 3. Mol. Wasser enthält.

0·9382 *g* Substanz verloren bei 210° C. 0·1308 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | $C_7H_6BaO_6+3H_2O$ |
|---|---|
| $H_2O$.....13·90 | 14·32 |

Tertiäres Baryumsalz. Wird die wässerige Lösung der vorhin beschriebenen Barytverbindung längere Zeit mit Baryumhydroxyd im Sieden erhalten, so verschwindet vorübergehend die saure Reaction. Selbstverständlich muss die Einwirkung so vorgenommen werden, dass der Zutritt von kohlensäurehältiger Luft ausgeschlossen ist. Sowie die Flüssigkeit bleibend neutrale Reaction angenommen hat, scheiden sich aus derselben kleine, kugelige Aggregate der Baryumverbindung ab. Nach dem Trocknen stellt das Salz eine kreidig weisse Masse dar, die, unter dem Mikroskop betrachtet, als feine Nadeln erscheinen, die zu kugeligen Drusen vereint sind.

Das Salz kann auch gewonnen werden, wenn man die stark verdünnte wässerige Lösung der Cinchonsäure oder des cinchonsauren Barytes mit einem Überschuss von Ätzbaryt durch längere Zeit kocht, dann mit Kohlensäure das nicht verbrauchte Baryumoxyd ausfällt und die Lösung concentrirt, wobei die Ausscheidung des Salzes wieder in den eigenthümlichen kugeligen Massen erfolgt. Die Verbindung ist, einmal krystallisirt, ziemlich schwierig in Wasser löslich. Das tertiäre Baryumsalz enthält Krystallwasser, welches erst über 200° C. vollkommen entweicht.

Die Analyse, die mit der bei 220° zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ausgeführt wurde, ergab Werthe, aus welchen die Formel $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$ abgeleitet werden konnte.

I. 0·5206 *g* Substanz gaben 0·3821 *g* Kohlensäure und 0·0809 *g* Wasser.
II. 0·6285 *g* » » 0·5397 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$ |
|---|---|---|---|
| C | 20·01 | — | 20·56 |
| H | 1·72 | — | 1·70 |
| Ba | — | 50·49 | 50·30 |

Das lufttrockene Salz enthält, wie die Krystallwasserbestimmungen zeigen, 3 Mol. Wasser.

0·3442 *g* Substanz verloren bei 220° C. 0·0779 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $Ba_3(C_7H_7O_7)_2+3H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 5·79 | 6·19 |

Secundäres Calciumsalz. Dasselbe wird in gleicher Weise wie das betreffende Baryumsalz dargestellt. Es bildet kleine, harte, glasglänzende, anscheinend monokline Krystallnadeln, welche sich aus der hinreichend concentrirten Lösung in büschelförmigen Drusen abscheiden. Das Salz ist im warmen Wasser ziemlich leicht löslich, die Lösung reagirt schwach sauer. Es enthält 2 Mol. Wasser, die zwischen 190° und 200° C. vollständig entweichen. Die Kalkbestimmung ergab:

0·4127 *g* Substanz gaben 0·1030 *g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

| | $C_7H_6CaO_6$ |
|---|---|
| Ca.....17·58 | 17·69 |

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4804 *g* Substanz verloren bei 200° C. 0·0677 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | $C_7H_6CaO_6+2H_2O$ |
|---|---|
| $H_2O$....14·09 | 13·74 |

Tertiäres Calciumsalz. Die Darstellung haben wir in gleicher Art vorgenommen wie die des tertiären Baryumsalzes. Nach dem Ausfällen des Kalküberschusses mit Kohlensäure wird das Filtrat eingedampft, das schliesslich beim Stehen im Exsiccator zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse eintrocknet; es gelingt nicht, die Verbindung im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Die Calciumbestimmung, welche in einer bei 190° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe ausgeführt wurde, ergab:

0·5678 *g* Substanz gaben 0·1843 *g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

| | $Ca_3(C_7H_7O_7)_2$ |
|---|---|
| Ca.....23·17 | 22·21 |

Aus den beiden tertiären Salzen haben wir durch vorsichtiges Ausfällen der Basen mit Schwefelsäure, beziehungsweise mit Oxalsäure die Säure abgeschieden; da wir, die der

Cinchonsäure entsprechende Oxytricarbonsäure zu erhalten hofften, so haben wir die Zersetzung der Salze in der Kälte vorgenommen und die filtrirte Säurelösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abgedampft. Aus der hinreichend concentrirten Flüssigkeit krystallisirt aber nicht die erwartete Säure ($C_7H_{10}O_7$), sondern Cinchonsäure aus. Bei der Zersetzung der tertiären Salze tritt demnach Wasserabspaltung ein und findet Rückbildung der Lactonsäure (Cinchonsäure) statt.

Cinchonsäurediäthylester. Diese Verbindung, deren Darstellung wir früher beschrieben haben, haben wir auch aus reiner Cinchonsäure hergestellt. Nach dem Trocknen im Vacuum bildet der Cinchonsäureester eine nahezu farblose, ölige Flüssigkeit, die einen schwachen obstartigen Geruch besitzt und in kaltem Wasser kaum löslich ist. Beim Erhitzen mit Wasser verflüchtigt sich der Äther zum Theil und wird schliesslich vollkommen zerlegt. Die Verseifung tritt bei Einwirkung verdünnter Alkalien schon in der Kälte ein. Die Verbindung ist, wie schon erwähnt, selbst im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig. Die Analyse ergab:

0·3485 *g* Substanz gaben 0·6886 *g* Kohlensäure und 0·2155 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$ |
|---|---|---|
| C | 54·14 | 54·09 |
| H | 6·58 | 6·55 |

Der Cinchonsäurediäthylester verwandelt sich im Sinne der folgenden Gleichungen durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in ein sehr zersetzliches Chlorproduct, das durch Alkohol den Äther der δ-Chlor-α-β-γ-Butenyltricarbonsäure liefert:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CH-CH_2-CO \\ CH-CH_2-O \\ COOC_2H_5 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CH-CH_2-COCl \\ CH-CH_2Cl \\ COOC_2H_5 \end{array} + POCl_3$$

Cinchonsäure

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CH-CH_2-COCl \\ CH-CH_2Cl \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5 \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ CH-CH_2Cl \\ COOC_2H_5 \end{array} + HCl$$

Zur Darstellung dieser Producte haben wir den Cinchonsäurediäthylester in Phosphoroxychlorid gelöst und dann die berechnete Menge Phosphorpentachlorid eingetragen. Unter schwacher Erwärmung findet die Reaction statt, die durch längeres Erhitzen im Wasserbade zu Ende geführt werden kann. Nach dem Abdunsten des Oxychlorids im Vacuum hinterbleibt das Chlorproduct als bräunlichgelb gefärbte Flüssigkeit, die sowohl beim Erhitzen für sich, als auch durch Wasser unter Salzsäureabspaltung zersetzt wird.

Wir haben das Chlorproduct, ohne es erst weiter zu reinigen, direct in absolutem Alkohol eingetragen und die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Umsetzung durch längeres Erwärmen vervollständigt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols wurde der Rückstand in absolutem Äther gelöst und durch Schütteln mit Thierkohle entfärbt. Die Substanz, welche nach dem Abdunsten des Äthers und dem Trocknen im Vacuum bei 100° C. als farblose Flüssigkeit zurückblieb, bildet ein obstartig riechendes Öl, das schwerer als Wasser ist und selbst bei vermindertem Drucke nicht unzersetzt flüchtig ist. Wasser verseift den Äther unter Rückbildung von Cinchonsäure. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den aus der Formel gerechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·3572 *g* Substanz gaben 0·6646 *g* Kohlensäure und 0·2236 *g* Wasser.
II. 0·5620 *g* » » 0·2513 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $C_4H_6Cl(COOC_2H_5)_3$ |
|---|---|---|---|
| C | 50·74 | — | 50·56 |
| H | 6·95 | — | 6·80 |
| Cl | — | 11·06 | 11·50 |

Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung der Cinchonsäure wird dieser chlorhältige Ester neben

Cinchonsäurediäthylester in nicht unerheblicher Quantität gebildet, doch kann eine Trennung der beiden Körper infolge ihrer grossen Zersetzlichkeit nicht durchgeführt werden.

In der Erwartung, dass bei Reduction des δ-Chlor-α-β-γ-Butenyltricarbonsäureäthers die Tricarbonsäure entsteht, wurde derselbe mit Zink und Schwefelsäure behandelt, wie dies gelegentlich der Untersuchung des δ-Chlor-α-Methylglutarsäureesters[1] vorgenommen wurde, doch haben wir hier günstige Resultate nicht erzielen können, da offenbar durch die Wirkung des Wassers der grösste Theil desselben in Cinchonsäure umgesetzt wurde.

Die α-β-γ-Butenyltricarbonsäure konnten wir aber durch

**Einwirkung von Jodwasserstoff**

auf Cinchonsäure gewinnen.

Erhitzt man Cinchonsäure mit der 15—20fachen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·96) im geschlossenen Rohr während längerer Zeit (4—5 Stunden) auf 170—190° C., so findet Reduction statt. Die entstandenen Producte konnten nach den folgenden Verfahren dargestellt werden.

Der von ausgeschiedenem Jod dunkelbraun gefärbte Röhreninhalt wurde in einer Retorte im Kohlensäurestrom abdestillirt, der Rückstand durch längere Zeit am Wasserbade erhitzt, um die Hauptmenge des noch nicht verflüchtigten Jods zu vertreiben. Da eine Abscheidung der voraussichtlich gebildeten Jod α-β-γ-Butenyltricarbonsäure keine Aussicht auf Erfolg hatte, so wurde der dunkel gefärbte, zähflüssige Abdampfrückstand in Wasser eingetragen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und bei gewöhnlicher Temperatur so lange mit Natriumamalgam behandelt, bis die anfänglich tiefbraun gefärbte Lösung vollständig entfärbt war. Die sauere, vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wurde mit Silbersulfatlösung ausgefällt. Das Filtrat von Jodsilber gibt nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine farblose Lösung, die eingedampft und dann mit Äther oftmals ausgeschüttelt werden muss, weil die Tricarbonsäure von diesem Lösungsmittel nur

[1] Monatshefte für Chemie 11, 611.

allmälig aufgenommen wird. Der Äther hinterlässt nach dem Abdunsten eine farblose, syrupöse Flüssigkeit, die schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die wässerige Lösung dieser Rohkrystallisation scheidet beim langsamen Verdampfen zunächst kleine, glasglänzende, farblose, tafelförmige Krystalle (*a*) ab. Die Mutterlauge von diesen erstarrt nach mehrtägigem Stehen zu einen Magma von kleinen, ausserordentlich dünnen Nadeln (*b*), welche in einer geringen Menge einer zähflüssigen Masse eingeschlossen sind.

Die mit (*a*) bezeichnete Substanz kann durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser völlig gereinigt und von constantem, bei 184° C. (uncorr.) liegendem Schmelzpunkt erhalten werden. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Essigäther leicht löslich, Benzol hingegen vermag sie nicht aufzunehmen. Die Analyse dieser krystallwasserfreien, bei 100° C. getrockneten Säure lieferte Zahlen, aus welchen die Formel $C_7H_{10}O_6$ gerechnet werden konnte.

0·2841 *g* Substanz gaben 0·4603 *g* Kohlensäure und 0·1360 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | $C_7H_{10}O_6$ |
|---|---|
| C.....44·18 | 44·21 |
| H..... 5·31 | 5·26 |

Die angegebene Formel haben wir durch die Untersuchung des Kalksalzes verificirt.

Tertiäres Calciumsalz. Durch Absättigen einer verdünnten heissen wässerigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat wird nach dem Filtriren vom Carbonatüberschuss eine neutral reagirende Flüssigkeit erhalten, die, etwas eingeengt, beim Stehen im Exsiccator kleine, farblose, schwach glänzende, zu harten Krusten verwachsene Krystallnadeln abscheidet, welche in Wasser nicht allzu leicht löslich sind. Das Salz enthält 8 Mol. Wasser, die erst bei 200° C. vollständig ausgetrieben werden können. Die Kalkbestimmung, die mit einer zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe vorgenommen wurde, ergab:

0·3746 *g* Substanz gaben 0·1260 *g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

| | $\underbrace{Ca_3(C_7H_7O_6)_2}$ |
|---|---|
| Ca.....24·02 | 24·29 |

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4833 *g* Substanz verloren bei 200° C. 0·1087 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | $\underbrace{Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 8H_2O}$ |
|---|---|
| $H_2O$.....22·49 | 22·57 |

Aus der früher mit (*b*) bezeichneten Partie konnte durch Umkrystallisiren noch eine kleine Menge der Verbindung (*a*) erhalten werden. Die Lösungen, welche schliesslich keine Tricarbonsäure abscheiden, trocknen zu einem farblosen Syrup ein, der erst nach langer Zeit krystallisirt und endlich erstarrt. Die Ausscheidung besteht aus feinen Nadeln, welche nach dem Absaugen der zähen Mutterlaugen mittelst einer porösen Platte den Schmelzpunkt 132—133° C. zeigten. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Essigäther, der die Substanz leicht aufnimmt, kann eine Reinigung vorgenommen werden. Weil die Wiederabscheidung der Verbindung aus den Lösungen niemals vollkommen und erst erfolgt, sobald dieselben syrupöse Consistenz angenommen haben, so ist das Umkrystallisiren mit grossen Verlusten verbunden. Die gereinigte Substanz stellt eine pulverige, glanzlose, weisse Masse dar, die aus kleinen Krystallnadeln besteht und in Wasser, Äther, Alkohol und Essigäther sehr leicht, in Benzol aber unlöslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 133·5° C. (uncorr.). Eine Verbrennung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche wieder mit den für die Tricarbonsäure ($C_7H_{10}O_7$) gerechneten übereinstimmen (44·27% C und 5·40% H gegen 44·21% C und 5·26% H).

Nach diesen Resulten entstehen mithin durch Reduction der Cinchonsäure mittelst Jodwasserstoff zwei isomere Tricarbonsäuren, die durch Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt scharf von einander verschieden sind. Diese Thatsache lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, dass die Cinchonsäure ein Gemisch zweier isomerer Säuren ist, die bei der Ein-

wirkung des Jodwasserstoffs zwei isomere Tricarbonsäuren liefern, oder aber muss angenommen werden, dass hier ein Fall von Steroisomerie vorliegt.

Eine Tricarbonsäure von der eingangs angegebenen Constitution kann infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome in vier structurgleichen, geometrisch isomeren Formen vorkommen, wenn von den inactiven Modificationen, die durch Vereinigung der entgegengesetzt activen entstehen, abgesehen wird.

War die Verschiedenheit der beiden bei 184° und 133° C. schmelzenden Säuren durch geometrische Isomerie bedingt, dann war zu erwarten, dass eine Umwandlung der nieder schmelzenden Säure in die höher schmelzende herbeizuführen ist. Die Versuche haben die Richtigkeit dieser Voraussetzung ergeben und damit auch die Annahme, dass die Cinchonsäure ein Gemisch zweier isomerer Körper ist, widerlegt.

Wird die bei 133° C. schmelzende Säure mit concentrirter Salzsäure (bei 0° gesättigt) im verschlossenen Rohre während drei Stunden auf 190° C. erhitzt, so findet in ähnlicher Weise, wie dies Bischoff und Voit[1] gelegentlich der Untersuchung der beiden Dimethylbernsteinsäuren beobachtet haben, Umwandlung statt und wird die bei 184° schmelzende Säure erhalten. Nach beendeter Einwirkung ist der Röhreninhalt schwach gelblich gefärbt, beim Öffnen entweicht mit dem Chlorwasserstoff eine sehr kleine Menge Kohlensäure. Durch Abdampfen der sauren Flüssigkeit im Wasserbade wird eine dickliche Masse erhalten, die nach dem Abkühlen nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle werden in Wasser gelöst, entfärbt mit Thierkohle und scheiden sich aus der concentrirten Lösung in Form kleiner, glasglänzender Krystalltafeln wieder ab, die schon im Äusseren grosse Ähnlichkeit mit der bei 184° schmelzenden Tricarbonsäure zeigen.

Die vermuthete Identität konnte bestätigt werden durch den Schmelzpunkt, der zu 184—185° C. gefunden wurde, und durch die Analyse, welche Zahlen lieferte, die mit den

---

[1] Berl. Ber. 23, 642.

für die Tricarbonsäure gerechneten vollkommen in Einklang stehen.

0·2777 g Substanz gaben 0·4474 g Kohlensäure und 0·1333 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_7H_{10}O_6$ |
|---|---|---|
| C | 43·93 | 44·21 |
| H | 5·33 | 5·26 |

Die Umwandlung der bei 133° C. schmelzenden Säure durch Chlorwasserstoff bei hoher Temperatur scheint eine vollkommene zu sein, denn die Mutterlaugen der bei 184° schmelzenden Säure liefern beim Concentriren noch weitere Mengen dieser Substanz, und nur aus den letzten Partien war ein schwer zum Krystallisiren zu bringendes Product zu erhalten, welches nach den Proben, die wir angestellt haben, vermuthlich als Dicarbonsäure anzusprechen ist. Die Menge derselben war jedoch so gering, dass eine Identificirung unmöglich war. Auch die Quantitäten der beiden Tricarbonsäuren, die uns vorläufig zur Verfügung standen, waren nicht sehr bedeutend, und daher konnten wir zu unserem Bedauern eine eingehende Untersuchung der Säuren nicht vornehmen, behalten uns aber vor, in nächster Zeit über die optischen Verhältnisse derselben, sowie über die Bedingungen, unter welchen die Umwandlung herbeigeführt werden kann, weiter zu berichten.

Die Tricarbonsäure erleidet eine für die Constitution charakteristische Zersetzung, wenn sie der

**trockenen Destillation**

unterworfen wird, wobei unter Kohlensäureabspaltung hauptsächlich α-Methylglutarsäure gebildet wird. Zur Gewinnung dieses Productes haben wir je 3 g der Tricarbonsäure aus kleinen Retorten rasch destillirt.

Bei hinreichend hoher Temperatur findet unter starkem Aufschäumen Zersetzung statt, es destillirt ein hellgelb gefärbtes Öl, dem etwas Wasser beigemischt ist; zum Schlusse entweichen nicht condensirbare weisse Dämpfe. In der Retorte bleibt eine kleine Quantität einer kohligen Masse zurück.

Das Destillat zeigt stark saure Reaction, wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur kaum aufgenommen und ist nicht zum Krystallisiren zu bringen gewesen. Wir haben es in Wasser vertheilt und in der Hitze mit Ätzbaryt behandelt; bis auf einen kleinen, aus braunen, schmierigen Producten bestehenden Rest wurde alles gelöst. Die filtrirte Lösung ist dann mit Schwefelsäure, behufs Entfernung des Baryums, gefällt und mit Bleicarbonat neutralisirt worden. Das in Wasser leicht lösliche Bleisalz gibt nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit, die zur Syrupsdicke eingedampft, beim Stehen nach einigen Tagen eine nicht unerhebliche Menge von Krystallnadeln abschied. Die von der dicken Lauge durch Absaugen befreite Substanz haben wir aus Essigäther, in welchem sie sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt. Als das Lösungsmittel abgedunstet war, bildeten sich allmälig kleine, farblose, zu Drusen verwachsene Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 76·3° C. (uncorr.) lag. Dieser Schmelzpunkt änderte sich auch nicht nach dem Umkrystallisiren der Substanz aus anderen Lösungsmitteln. Die Analyse der krystallwasserfreien, im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0·2942 g Substanz gaben 0·5315 g Kohlensäure und 0·1821 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | $C_6H_{10}O_4$ |
|---|---|
| C.....49·26 | 49·31 |
| H..... 6·87 | 6·84 |

Der gefundene Schmelzpunkt (76·3°) gegen 76° C., welcher von Wislicenus und Limpach[1] für die α-Methylglutarsäure ermittelt wurde, sowie die angegebene Analyse beweisen die Identität.

Bei der trockenen Destillation der Tricarbonsäure wird offenbar das Anhydrid der α Methylglutarsäure gebildet, dafür spricht, dass das Destillat in kaltem Wasser kaum löslich, wohl aber von verdünnter Ätzbarytlösung aufgenommen wird, und der Umstand, dass die Abscheidung von α-Methylglutarsäure aus dem Öl nicht erfolgte. Die Ausbeute an dieser Verbindung,

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 192. 134.

neben welcher sich auch kleine Mengen von Dimethylbernsteinsäure gebildet zu haben scheinen, ist nicht sehr gut, denn wir erhielten aus 6*g* Tricarbonsäure nur 0·8*g* reine α-Methylglutarsäure. Das Auftreten derselben als Zersetzungsproduct ist ein sicherer Beweis für die Stellung einer COOH-Gruppe in der Tricarbon-, beziehungsweise in der Cinchonsäure.

### Zerfall der Cinchonsäure bei hoher Temperatur.

Obzwar der Eine von uns[1] schon vor längerer Zeit nachgewiesen hat, dass bei der trockenen Destillation der Cinchonsäure Pyrocinchonsäureanhydrid gebildet wird, haben wir diesen Versuch doch mit der reinen Säure und auch mit cinchonsaurem Silber wiederholt und haben dabei in nahezu quantitativer Ausbeute das Pyrocinchonsäureanhydrid erhalten. Es hat sich gegen die damaligen Beobachtungen nur insofern ein Unterschied ergeben, als bei der Destillation das ölige Product, dessen Auftreten neben dem Anhydrid seinerzeit erwähnt wurde, nunmehr nicht oder nur in ganz geringen Mengen gebildet wurde.

Das durch Destillation gewonnene, abgepresste Pyrocinchonsäureanhydrid konnte durch zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Äther vollkommen rein vom Schmelzpunkt 95° C. (uncorr.) erhalten werden. Wir haben das Anhydrid wie damals mit Natriumamalgam reducirt und dadurch, nach entsprechender Behandlung, die bei 189° C. schmelzende Dimethylbernsteinsäure gewonnen; in den Mutterlaugen dieser Säure war eine zweite Verbindung vorhanden, die passend gereinigt den Schmelzpunkt 122° C. zeigte. Diese zweite Säure, deren Bildung schon früher (l. c.) beobachtet wurde, entsteht auch durch die gleiche Reaction aus dem vorerwähnten öligen Zersetzungsproducte.

Über die Constitution der beiden aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid entstehenden Säuren ($C_6H_{10}O_4$) konnte Sicheres nicht ermittelt werden, weil zu jener Zeit noch nicht alle Isomeren der Adipinsäure bekannt und die Eigenschaften einiger derselben ungenau bestimmt waren.

---

[1] Weidel u. v. Schmidt, Berl. Ber. 12. 1151, u. Monatsh. f. Chem. 3. 603.

Inzwischen hat Otto durch seine Untersuchungen mit Bekurts[1] und Rössing[2] gezeigt, dass durch entsprechende Behandlung des Pyrocinchonsäureanhydrids stets zwei Dimethylbernsteinsäuren, die sich durch die verschiedenen Schmelzpunkte von einander unterscheiden, gebildet werden.

Mit diesen Resultaten in völliger Übereinstimmung stehen die Beobachtungen von Bischoff und Voit,[3] welche die Dimethylbernsteinsäure auch in den beiden Modificationen erhielten und die Umwandlung dieser als geometrisch isomer erkannten Säuren vornahmen. Aus dem Anhydrid der bei 120° C. schmelzenden Antidimethylbernsteinsäure haben Bischoff und Voit durch Einwirkung von Salzsäure bei 190° C., die bei 194° C. schmelzende Paradimethylbernsteinsäure erhalten. Diese Angaben können wir vollkommen bestätigen. Als wir unsere bei 123° C. schmelzende Säure in der von Bischoff angegebenen Weise behandelten, erhielten wir die bei 190° C. schmelzende Parasäure in fast quantitativer Menge.

Die Bildung des Pyrocinchonsäureanhydrids, beziehungsweise die der Dimethylbernsteinsäure aus der Cinchonsäure ist nicht nur ein Beweis für die Stellung der CO-O-gruppe, sondern auch ein weiterer Beleg für die lactonartige Natur der Cinchonsäure, da durch Fittig[4] nachgewiesen wurde, dass bei trockener Destillation der Lactonsäuren neben anderen Producten ungesättigte Säuren entstehen.

Die Stellung der dritten COOH-Gruppe ergibt sich durch den Zerfall, welchen die Cinchonsäure bei der

**Einwirkung von Natriumäthylat**

erleidet. Beim Erhitzen einer alkoholischen Cinchonsäurelösung (1 Mol.) mit Natriumäthylat (1 Mol.) auf 190—200° C. im geschlossenen Rohre findet Kohlensäureabspaltung statt und man erhält δ-Oxyäthylbernsteinsäure, welche, wie gezeigt

[1] Berl. Ber. 18. 825 und 847.

[2] » » 20. 2736.

[3] Bischoff, Berl. Ber. 20. 2988. Bischoff und Voit, Berl. Ber. 22. 389 und 23. 639.

[4] Annal d. Chem. und Pharm. 255. 10.

wurde,[1] auch aus Isonicotinsäure durch die Behandlung mit Natriumamalgam hervorgeht. Daneben werden aber auch andere Substanzen allerdings in untergeordneter Menge gebildet, offenbar dadurch, dass unter Austritt von Wasser Condensation oder auch Aufnahme von Äthoxyl stattfindet. Derartige Producte bilden sich, wie Fittig[2] jüngst gezeigt hat, bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Lactone. Wir haben auf eine Untersuchung dieser Nebenproducte nicht eingehen können, da die Menge derselben zu klein war. Die Gewinnung und Trennung der Reactionsproducte haben wir in folgender Weise durchgeführt:

Nach fünfstündigem Erhitzen der Röhren auf die bezeichnete Temperatur, war der Röhreninhalt von hell bräunlichgelber Farbe, beim Öffnen entweicht Kohlensäure. Als der Alkohol verflüchtigt war, wurde die Masse mit Salzsäure angesäuert und dann zur Trockene abgedampft. Aus der rückbleibenden Salzmasse konnten durch Extraction mit Alkohol die organischen Producte gewonnen werden, welche nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in Form eines schwach gefärbten Syrups hinterblieben. Weil Ausscheidung von Krystallen nicht erfolgte, haben wir mittelst Ätzbaryt die Baryumsalze dargestellt. Dadurch wurde zunächst eine kleine Menge Cinchonsäure, die sich der Zersetzung entzogen hatte, abgetrennt. Die leicht löslichen Baryumverbindungen werden nun in der mehrfach besprochenen Weise mit Schwefelsäure zersetzt, dann mit kohlensaurem Blei behandelt und liefern schliesslich nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und dem Eindampfen der Flüssigkeit einen Syrup, der nach einiger Zeit eine krystallisirende Verbindung abscheidet, die bei 146° C. (uncorr.) schmilzt und bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. Die Menge, die wir von dieser Substanz erhielten, war so gering, dass nicht einmal eine Analyse ausgeführt werden konnte. Die von diesen Krystallen abgegossene Lauge war innerhalb einiger Wochen nicht zum Krystallisiren zu bringen. Da wir vermutheten, eine Säure vor uns zu haben, welche identisch mit einem der

[1] Monatshefte f. Chem. 11. 517.

[2] Annal d. Chem. u. Pharm. 267. 186





Spaltungsproducte der Nicotin- oder Isonicotinsäure[1] ist, so haben wir dieselbe direct mit Jodphosphor behandelt.

Durch dieses Reagens erhielten wir eine jodhältige Säure, die aus der Reactionsmasse in der (l. c.) angegebenen Weise gewonnen und gereinigt wurde. Das Product zeigt den Schmelzpunkt 151° C. (uncorr.). Die Jodbestimmung, die wir mit einer wiederholt aus Essigäther umkrystallisirten, im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe vornahmen, ergab:

0·6456*g* Substanz gaben 0·5510*g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | $C_6H_9JO_4$ |
|---|---|
| J.....46·12 | 46·69 |

Dieser Jodgehalt, sowie der angegebene Schmelzpunkt wiesen auf die Identität dieses Körpers mit δ-Jodäthylbernsteinsäure hin. In der That konnte durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung aus dieser Substanz Äthylbernsteinsäure gewonnen werden, welche in entsprechender Weise gereinigt, endlich in Form kleiner, farbloser Kryställchen erhalten wurden. Aus Benzol umkrystallisirt hat die Säure den Schmelzpunkt von 97° C. (uncorr.). Dieser Schmelzpunkt, sowie die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz stellen die Identität derselben mit Äthylbernsteinsäure ausser Zweifel.

0·3048*g* Substanz gaben 0·5475*g* Kohlensäure und 0·1890*g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | $C_6H_{10}O_4$ |
|---|---|
| C.....48·98 | 49·31 |
| H..... 6·88 | 6·84 |

Die Constitution der Cinchonsäure und die der Tricarbonsäure erscheint infolge der beschriebenen Spaltungsweisen, wobei α-Methylglutar-, Äthyl- und Dimethylbernsteinsäure als Endproducte erhalten werden, sichergestellt, da das Auftreten dieser Zersetzungsproducte nur durch die eingangs gegebene Formel I erklärlich erscheint.

[1] Monatshefte f. Chem. 11. 501.

Die Entstehung der Cinchonsäure aus der Cinchonmeronsäure, welche nach der Gleichung

$$\underset{\text{Cinchonmeronsäure}}{C_7H_5NO_4} + 2H_2O + 2H = \underset{\text{Cinchonsäure}}{C_7H_8O_6} + NH_3$$

erfolgt, verläuft demnach also auch insofern analog der Zersetzung der Pyridinmonocarbonsäuren, als hier wie dort die Bildung der COOH-Gruppe an der $\alpha'$-Stelle erfolgt.

### Oxydation der Cinchonsäure.

Die Cinchonsäure ist gegen oxydirende Agentien ziemlich widerstandsfähig. Man kann sie mit concentrirter Salpetersäure anhaltend erhitzen, ohne dass eine nennenswerthe Zersetzung eintritt. Ebenso wird auch bei Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung nur insoweit eine Veränderung hervorgerufen, als ein Theil der Säure unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure total zerstört wird. In etwas anderer Weise wirkt Chlorsäure ein. Wir haben 5*g* Cinchonsäure in 25 $cm^3$ Wasser gelöst und wässerige 36%ige Chlorsäure allmälig in die am Wasserbade erhitzte Flüssigkeit eingetragen, bis die ziemlich stürmische Kohlensäureentwicklung beendet war. Der Verbrauch an Chlorsäure ist wesentlich grösser, als er der Theorie nach sein sollte, da auch hier ein Theil der Säure vollkommen verbrannt wird.

Nach beendeter Einwirkung wurde die Flüssigkeit behufs Vertreibung der Salzsäure abgedampft und hierauf mit Calciumcarbonat neutralisirt, um die reichlich vorhandene Oxalsäure zu entfernen. Das mit Schwefelsäure zerlegte, lösliche Kalksalz wurde mit Äther ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten die Oxydationsproducte als ölige Flüssigkeit hinterliess, die bald krystallinisch erstarrte. Die in dieser Ausscheidung vorhandene unzersetzte Cinchonsäure wurde mit Hilfe des schwer löslichen Baryumsalzes entfernt. Das Filtrat vom cinchonsauren Baryt gab nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure eine Flüssigkeit, aus welcher Äther eine leicht lösliche Substanz aufnahm, die sich nach dem Abdestilliren desselben in feinen Nadeln abschied. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir endlich farblose, dünne prismatische Nadeln, deren Schmelz-

punkt bei 97° C. (uncorr.) lag[1] und welche beim Erhitzen auf 200° C. unzersetzt flüchtig waren.

Da diese Substanz alle Eigenschaften der Glutarsäure zeigt, so zweifeln wir nicht an der Identität, obschon wir der geringen Ausbeute wegen eine Verbrennung nicht vornehmen konnten.

Die Glutarsäure dürfte wohl, wie dies früher bemerkt wurde, als Spaltungsproduct der intermediär gebildeten Allylentetracarbonsäure auftreten. Die Entstehung der Glutarsäure ist mit ein Beweis für den lactonartigen Charakter der Cinchonsäure.

### Untersuchung von *(B)*.

Nach der Abscheidung des schwerlöslichen tertiären cinchonsauren Baryts verbleibt, wie früher angegeben wurde, in der Flüssigkeit eine leicht lösliche Baryumverbindung *(B)*, die nicht krystallisationsfähig ist. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure in der Hitze zersetzt. Nach dem Entfernen des Baryumsulfats wurde mit Bleicarbonat neutralisirt. Das leicht lösliche Bleisalz gab durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff eine fast farblose Lösung, die nach dem Concentriren beim längeren Stehen im Exsiccator zu einer gummiartigen, durchsichtigen Masse eintrocknete. Da die so erhaltene Säure auch keine krystallisirenden Salze lieferte, wurde sie durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure ätherificirt. Die Abscheidung des Esters wurde in der bereits beschriebenen Weise vorgenommen. Derselbe destillirt im partiellen Vacuum (54 *mm*) zwischen 242 und 245° C. und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_6H_7O_4C_2H_5$ gerechneten vollkommen übereinstimmen (55·94% C und 7·01% H gegen 55·81% C und 6·97% H, welche die Theorie erfordert).

Behufs Feststellung der Identität haben wir den Äther verseift und die abgeschiedene Säure mit Jodphosphor behandelt. Dabei bildet sich eine bei 150° C. schmelzende, jodhältige Säure, die, im Vacuum getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate ergab:

---

[1] Der Schmelzpunkt der Glutarsäure wird zu 97·5 (uncorr.) angegeben.

0·1591 g Substanz gaben 0·1380 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | | $C_6H_9JO_4$ |
|---|---|---|
| J | 46·86 | 46·69 |

Nach Allem ist dieses Product identisch mit δ-Jodäthylbernsteinsäure. Hiefür konnten wir auch leicht den Beweis erbringen, denn durch Behandlung des Jodproductes mit Natriumamalgam bildete sich Äthylbernsteinsäure, die nach entsprechender Reinigung (Umkrystallisiren aus Essigäther und Benzol) den Schmelzpunkt 98·5° C.[1] besass, und der Analyse unterworfen, die dieser Säure entsprechenden Zahlen gab.

0·2742 g Substanz gaben 0·4967 g Kohlensäure und 0·1703 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_6H_{10}O_4$ |
|---|---|---|
| C | 49·47 | 49·31 |
| H | 6·90 | 6·84 |

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Product *(B)* die Baryumverbindung der δ-Oxyäthylbernsteinsäure darstellt. Neben Cinchonsäure wird demnach auch eine kleine Menge von δ-Oxyäthylbernsteinsäure (circa 5%) gebildet. Da die Cinchonmeronsäure, welche wir verwendet haben, vollkommen rein war, keine Spur von Isonicotinsäure, die zur Entstehung der δ-Oxyäthylbernsteinsäure hätte Veranlassung geben können, enthalten hat, so muss bei der Bildung der stickstofffreien Producte ein kleiner Theil der Cinchonmeronsäure vorerst Kohlensäure abgespaltet haben; oder aber wurde durch das Natriumhydroxyd beim Eindampfen der partiell neutralisirten Lösung des cinchonsauren Natrons in ähnlicher Weise ein Kohlensäureaustritt hervorgerufen, wie durch die früher beschriebene Einwirkung des Natriumäthylats auf Cinchonsäure bei hoher Temperatur, wodurch δ-Oxyäthylbernsteinsäure entsteht.

[1] Huggenberg gibt den Schmelzpunkt zu 98° C. an (Annal. d. Chemie u. Pharm. 192. 149).

# Zur Kenntniss der Mesityl- und Mesitonsäure

von

Prof. **H. Weidel** und Dr. **E. Hoppe.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Im Anschlusse an die Arbeiten über die stickstofffreien aus den Pyridincarbonsäuren entstehenden Säuren haben wir auch das Verhalten der Mesitylsäure ($C_8H_{13}NO_3$), welche nach den Untersuchungen von Anschütz und Gillet[1] als Lactamsäure zu betrachten ist, studirt und hofften durch Spaltung derselben zu Lactonsäuren zu gelangen. Diese Erwartung hat sich indess nicht erfüllt, und wenn wir über unsere Erfahrungen doch referiren, so geschieht dies nur darum, weil abschliessende Versuche über die Zersetzung der Mesitylsäure nicht vorliegen, und durch unsere Beobachtungen, wie wir glauben, die Kenntniss dieser Verbindung eine Bereicherung erfährt.

Die Mesitylsäure wurde zuerst von Simpson[2] durch Einwirkung von Cyankalium und Ätzkali auf das Condensationsproduct des Acetons mit Salzsäure dargestellt, konnte aber auch aus dem Salzsäureadditionsproducte des Mesityloxyds durch die genannte Behandlungsweise gewonnen werden.

Später hat Pinner[3] gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über die Condensationsproducte des Acetons die Mesitylsäure genauer untersucht und neben dieser eine zweite als Mesitonsäure ($C_7H_{12}O_3$) bezeichnete Verbindung erhalten.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 247, 109.
[2] Annal. d. Chem. u. Pharm., 148, 351.
[3] Berl. Ber., XV, 580 und XIV, 1070.

Die Constitution der Mesitylsäure wird von Anschütz und Gillet durch das folgende Schema zum Ausdruck gebracht:

$$\begin{array}{l} \phantom{CH_3>C-CH_2-}COOH \\ \phantom{CH_3>C-CH_2-}| \\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-CH_2-C-CH_3. \\ \phantom{CH_3>}CO\text{———}NH \end{array}$$

Nach dieser Formel wäre zu erwarten gewesen, dass die Mesitylsäure bei Behandlung mit Natriumamalgam oder durch die Einwirkung von Säuren unter entsprechenden Bedingungen eine zweibasische Oxysäure $C_8H_{14}O_5$, beziehungsweise deren Lacton $C_8H_{12}O_4$ liefern würde.

Die diesbezüglichen Versuche haben ergeben, dass Natriumamalgam, unter den verschiedensten Verhältnissen in Anwendung gebracht, ohne Einwirkung ist. Durch starke Säuren wird die Mesitylsäure allerdings zersetzt, wobei aber unter Kohlenoxyd- und Ammoniakabspaltung Mesitonsäure entsteht.

Die Mesitonsäure ist nach den Untersuchungen von Anschütz und Gillet als Dimethyllävulinsäure zu betrachten und besitzt die folgende Constitution:

$$\begin{array}{l} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-CH_2-CO-CH_3. \\ \phantom{CH_3>}COOH \end{array}$$

Die Bildung dieser Säure aus Mesitylsäure kann dadurch erfolgen, dass durch die Einwirkung von Salzsäure und Wasser zunächst eine nach der Formel:

$$\begin{array}{l} \phantom{CH_3>C-CH_2-}COOH \\ \phantom{CH_3>C-CH_2-}| \\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-CH_2-C(OH)-CH_3. \\ \phantom{CH_3>}| \\ \phantom{CH_3>}COOH \end{array}$$

zusammengesetzte Oxydicarbonsäure intermediär entsteht, welche, der Stellung der COOH zur OH-Gruppe halber, in ähnlicher Weise wie Citronensäure, Kohlenoxyd und Wasser abspaltet und in eine Ketonsäure (Mesitonsäure) übergeht.

Im Nachstehenden wollen wir nun die Resultate unserer Untersuchungen beschreiben.

### Darstellung der Mesitylsäure.

Pinner[1] hebt hervor, dass die Bildung der Mesitylsäure aus Mesityloxyd nicht erfolgt; dem entgegen müssen wir bemerken, dass es sehr leicht gelingt, aus Mesityloxyd grössere Quantitäten der Säure nach dem folgenden Verfahren darzustellen, welchem wir die gesammte Säuremenge verdanken, die zu unseren Versuchen gedient hat.

150 *g* Mesityloxyd werden mit Salzsäure gesättigt, das entstehende Chlorproduct mit Wasser, dann mit Natriumcarbonat gewaschen (lieferte circa 190 *g* des Salzsäureadditionsproductes).

Dasselbe wird in 2 *l* Alkohol gelöst und nach Zugabe von 165 *g* Cyankalium während 18 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit werden 160 *g* Kali und eine gleiche Wasserquantität in die braungelb gefärbte Reactionsmasse eingetragen und solange erhitzt, bis die anfänglich ziemlich kräftige Ammoniakentwicklung allmälig beendigt ist, wozu beiläufig 30 Stunden erforderlich sind.

Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der stark alkalische dickliche Rückstand in Wasser aufgenommen und mit concentrirter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt; hiedurch scheidet sich eine gelblich gefärbte harzige Masse ab.

Sobald Abkühlung eingetreten ist, wird das Ganze solange mit Äther ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnimmt.

Die vereinten ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels eine gelbbraun gefärbte ölige Masse, die schon nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte.

Die Krystalle haben wir mittelst der Pumpe von der dickflüssigen Lauge befreit und durch systematisches Umkrystallisiren aus salzsäurehältigem Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt, und so die Mesitylsäure in tadelloser Form erhalten.

Die abgesaugten Laugen liefern bei weiterem Eindampfen noch eine gewisse Quantität der Säure und enthalten ausserdem saure Substanzen, die nicht zum Krystallisiren zu bringen

[1] Berl. Ber., XV, 585.

waren, und aus welchen wir uns vergeblich bemüht haben, die Mesitonsäure zu isoliren. Auf eine nähere Untersuchung dieser Producte haben wir verzichtet.

Die Ausbeute an Mesitylsäure nach diesem Verfahren ist nicht sehr gut, beträgt aber immerhin an 25%.

Dass die nach dieser Methode gewonnene Säure mit der von Simpson dargestellten und von Pinner näher untersuchten Mesitylsäure identisch ist, geht aus dem Schmelzpunkte, aus dem übereinstimmenden Krystallwassergehalte und der Analyse hervor.

Der Schmelzpunkt wurde zu 171—172° C. gefunden (Pinner 171° C.); die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2644 *g* Substanz gaben 0·5428 *g* Kohleusäure und 0·1746 *g* Wasser
II. 0·3017 *g* » » 22·5 $cm^3$ Stickstoff bei 21° C. und 746·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $C_8H_{13}NO_3$ |
|---|---|---|---|
| C | 55·98 | — | 56·14 |
| H | 7·33 | — | 7·60 |
| N | — | 8·32 | 8·18 |

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·5148 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·0518 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_8H_{13}NO_3+H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 10·06 | 9·52 |

Die Mesitylsäure erhält man zuweilen in grossen, wohl ausgebildeten, glasglänzenden Krystallen, wenn eine verdünnte wässerige Lösung derselben sehr langsamer Verdunstung überlassen wird, dabei findet die Abscheidung der Säure in feinen langen Nadeln statt, die beim Verweilen in der Lösung sich allmälig zu compacten Krystallen vereinigen.

Herr Dr. Hockauf hat die Freundlichkeit gehabt, diese Krystalle im Laboratorium des Herrn Prof. Schrauf einer Untersuchung zu unterziehen, und theilt über dieselbe Folgendes mit:

»Krystalle säulenförmig, sie erscheinen in flächenreicheren und flächenärmeren Combinationen. An den einen ist nur $a$ (100), $m$ (110), $\delta$ ($\bar{2}$01), an den anderen noch $c$(001) und $d$(011) vorhanden. Die Fläche $\delta$ ($\bar{2}$01) ist stark gekrümmt, die Messungen ungenau, wie aus nachfolgender Winkeltabelle ersichtlich, wo die Abweichung von der Symmetrie eine bedeutende ist. $d$ (0$\bar{1}$1) zeigt Riefungen, wodurch sich die Ungenauigkeit in den Winkelwerten $c:d$ und $c:d_1$ erklärt. Es wurden mehrere Krystalle beobachtet. Die gefundenen Werthe sind das Mittel aus sämmtlichen Messungen.

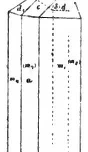


Fig. 1.

| | Beobachtet | Berechnet |
|---|---|---|
| $a: c = (100):(001) =$ | 76°56' | 76°53' |
| $a: m = (100):(110) =$ | *57 10 | — |
| $a: d = (100):(011) =$ | *78 28 | — |
| $a_1: \delta = (\bar{1}00):(\bar{2}01) =$ | 64 17 | 64 24 |
| $a: p = (100):(111) =$ | — | 62 43 |
| $c: m_1 = (001):(110) =$ | *82 56 | — |
| $c: d = (001):(011) =$ | 28 17 | 28 14 |
| $c: d_1 = (001):(0\bar{1}1) =$ | 28 50 | 28 14 |
| $c: \delta = (001):(\bar{2}01) =$ | 40 6 | 38 43 |
| $c: D = (001):(101) =$ | — | 17 23 |
| $c: p = (001):(111) =$ | — | 30 27 |
| $b: p = (010):(111) =$ | — | 64 35 |
| $m_1: m_2 = (110):(\bar{1}10) =$ | 65 40 | 65 40 |
| $m_1: d = (110):(011) =$ | 59 35 | 59 37 |
| $m_2: d = (\bar{1}10):(011) =$ | 73 4 | 73 12 |
| $m_2: \delta = (\bar{1}10):(\bar{2}01) =$ | 69 15 | 76 27 |
| $m_3: \delta = (\bar{1}\bar{1}0):(\bar{2}01) =$ | 78 14 | 76 27 |

$$a:b:c = 1\cdot591 : 1 : 0\cdot551.$$

$$\eta = 103°7'.$$

Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, stark doppelbrechend. Lage der Auslöschungsrichtung zur Kante $m_2/a_1$ 25° circa. Die Fläche $m_2$ ($\bar{1}$10) zeigt bei gekreuzten Nicols Zwillingsstreifung. Austritt der Axen wurde nicht beobachtet.«

Um ganz sicher zu sein, dass unsere aus Mesityloxyd gewonnene Säure identisch mit Mesitylsäure ist, haben wir auch den Äthyläther dargestellt, der von Pinner beschrieben worden ist und, wie wir gefunden haben, sich durch eminente Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

Äthyläther. Derselbe bildet sich nicht nur, wie Pinner angibt, bei Einwirkung von Bromäthyl auf Mesitylsäure, sondern entsteht auch durch die Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff.

Nach dem Verjagen des Alkohol- und Salzsäureüberschusses hinterbleibt derselbe als nahezu farblose, ölige Masse, die beim Abkühlen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Äther kann die Verbindung durch langsames Abdunsten des Lösungsmittels in grossen, wohlausgebildeten monoklinen Prismen (5—6 *mm* lang) erhalten werden, deren Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit den Angaben Pinners zu 87° C. gefunden wurde.

Die Messung, die ebenfalls Herr Dr. Hockauf so liebenswürdig war vorzunehmen, hat ergeben:

»Krystalle säulenförmig, nie vollständig entwickelt. Die Flächen nicht deutlich abgegrenzt, matt. Die reflectirten Signale auf den Flächen ganz undeutlich. Die Gegenflächen ergänzen sich nicht zu 180°. An einem etwas besseren Krystalle wurden nachstehende Werthe beobachtet:

| | Beobachtet | | Berechnet |
|---|---|---|---|
| $a:m = (100):(110) =$ | *42°55′ | | — |
| $a:\mu = (100):(3\bar{1}0) =$ | 17 31 | | 17°31′ |
| $d:d_1 = (011):(0\bar{1}1) =$ | *82 54 | circa | — |
| $a:d = (100):(011) =$ | *88 18 | circa | — |
| $a:c = (100):(001) =$ | — | | 87 44 |
| $c:m = (001):(110) =$ | — | | 88 20 |

$$a:b:c = 0\cdot93:1:0\cdot88$$

$$\eta = 92^1/_3°.$$

Die Krystalle sind Zwillinge, Zwillingsaxe ist die Normale auf (100), juxtaponirt nach (010). Sie sind farblos, durchsichtig, doppelbrechend. Lage der Auslöschungsrichtung zur Kante *m*/*m* 13° circa. Austritt einer Axe in der Nähe der *m*/*m*-Kante.«

Die Analyse des Mesitylsäureäthylesters ergab Werthe‘ welche mit den theoretischen völlig übereinstimmen.

0·2210 *g* Substanz lieferten 0·4843 *g* Kohlensäure und 0 1710 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_4H_{12}NO_3 . C_2H_5$ |
|---|---|---|
| C . . . . . . . . . . . | 59·78 | 60·30 |
| H . . . . . . . . . . . . | 8·59 | 8·54 |

**Zersetzung der Mesitylsäure durch Salzsäure bei hoher Temperatur.**

Wie Eingangs erwähnt, erfährt die Mesitylsäure durch starke Säuren Zersetzung, u. zw. wird, wie Pinner gezeigt hat, durch Einwirkung von Schwefelsäure ein stickstofffreies Product gebildet, von welchem er vermuthet, dass es Mesitonsäure ist. Durch Salzsäure konnte er eine glatte Spaltung nicht erzielen.[1]

Eine Zersetzung der Mesitylsäure tritt allerdings nicht bei den Temperaturen ein, die Pinner in Anwendung brachte, sie vollzieht sich aber in ziemlich glatter Weise, wenn man die Einwirkung zwischen 160—170° C. vornimmt.

Wir haben je 5 *g* trockener Mesitylsäure mit der 5—8fachen Menge concentrirter Salzsäure (gesättigt durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure) in Röhren eingeschmolzen und auf 160—170° C. erhitzt. Da die Zersetzung langsam erfolgt, so müssen die Röhren öfters geöffnet und so lange erhitzt werden, bis eine Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten ist.

Eine höhere als die angegebene Temperatur darf nicht in Anwendung gebracht werden, da sonst die Mesitylsäure in harzige Producte verwandelt wird. Beim Öffnen der Röhren entweicht eine bedeutende Menge von Gasen, in welchen vorwiegend Kohlenoxyd und geringe Quantitäten Kohlensäure enthalten sind.

Nach beendeter Reaction zeigt der Röhreninhalt eine braungelbe Farbe, derselbe wird mit Wasser verdünnt, filtrirt,

[1] Berl. Ber. XIV 1075.

um die geringen Mengen amorpher Substanzen zu entfernen, und dann mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt eine ölige, bräunlich gefärbte Substanz, die zumeist schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Der Äther der letzten Extractionen hinterlässt beim Abdunsten eine schwer lösliche stickstoffhältige Verbindung, die wir jedoch, da ihre Menge ausserordentlich gering war, nicht näher untersuchen konnten.

In der salzsauren Lösung konnte ausser Chlorammonium nichts aufgefunden werden.

Der vorerwähnte krystallinische Rückstand ist unreine Mesitonsäure, die durch folgendes Verfahren gereinigt werden kann.

Die im Vacuum bei 100° getrocknete Substanz wird in Alkohol gelöst und durch Einleiten von Salzsäure ätherificirt. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Alkohols und der Salzsäure destillirt bei der Temperatur von 114° C. (bei 54 *mm* Druck) der Äther als farblose Flüssigkeit über, während eine kleine Menge einer braunen harzigen Substanz als Rückstand hinterbleibt.

Durch wiederholtes Fractioniren im Vacuum kann der Äther absolut rein gewonnen werden. Der Siedepunkt liegt bei gewöhnlichem Druck bei 209·5° C; derselbe zeigt, dass die Verbindung identisch mit dem von Pinner aus der Mesitonsäure dargestellten Äthyläther ist, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

0·2542 *g* Substanz gaben 0·5853 *g* Kohlensäure und 0·2195 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_7H_{11}O_3.C_2H_5$ |
|---|---|---|
| C | 62·79 | 62·79 |
| H | 9·59 | 9·30 |

Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Victor Mayer (Benzoësäureamyläther als Heizflüssigkeit verwendet) ergab:

0·0616 *g* Substanz verdrängen 9·7 $cm^3$ Luft bei 746·4 *mm* und 28° C.

Daraus rechnet sich das Moleculargewicht:

| | Theoretisch |
|---|---|
| $M = 177$ | 172 |

Der Äther ist sehr leicht zersetzlich und wird durch Einwirkung von verdünntem Barythydrat schon bei niederer Temperatur 60—80° C. verseift. Aus der Lösung des mit Schwefelsäure zersetzten Barytsalzes kann durch Ausschütteln mit Äther nun leicht die Mesitonsäure gewonnen werden.

Dieselbe hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als farbloser Syrup, der selbst nach längerer Zeit beim Stehen im Vacuum nicht krystallisirt; erhitzt man diesen Syrup aber kurze Zeit auf 80—100°, so erstarrt derselbe nach dem Abkühlen sofort zu einer blätterigen, farblosen Masse.

Die Mesitonsäure ist in den meisten Solventien, wie Äther, Benzol, Chloroform etc. ausserordentlich leicht löslich, etwas schwieriger wird sie von Petroleumäther aufgenommen. Aus letzterem krystallisirt die Säure in kleinen rhombischen, farblosen Krystallblättchen, welche den von Anschütz und Gillet beobachteten Schmelzpunkt von 74·5° C. besitzen.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_7H_{12}O_3$ vollkommen übereinstimmen.

0·3286 *g* Substanz gaben 0·7019 *g* Kohlensäure und 0·2534 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_7H_{12}O_3$ |
|---|---|---|
| C | 58·26 | 58·33 |
| H | 8·57 | 8·33 |

Die Mesitonsäure liefert gut krystallisirte Salze; da derartige Verbindungen bisher noch nicht beschrieben wurden, so haben wir einige derselben näher untersucht.

Bariumsalz, gewonnen durch Zersetzung des Äthers mit Ätzbaryt, Abscheidung des Barytüberschusses mit Kohlensäure und Eindampfen, bildet wawelithartig gruppirte Nadeln, die erst beim längeren Stehen aus der syrupdicken Lösung sich abscheiden. Das Salz ist äusserst hygroskopisch.

Silbersalz. Wird eine wässerige Lösung der Mesitonsäure mit Silberoxyd geschüttelt, so erhält man nach dem

Abfiltriren des Oxydüberschusses eine farblose Lösung, aus welcher sich nach dem Concentriren ziemlich grosse Krystallblättchen abscheiden, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die Silberverbindung ist licht- und luftunempfindlich und enthält kein Krystallwasser.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Verbindung gab die folgenden Resultate.

I. 0·4445 *g* Substanz gaben 0·5331 *g* Kohlensäure und 0·1783 *g* Wasser.
II. 0·4819 *g* Substanz gaben 0·2071 *g* Silber.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $C_7H_{11}AgO_3$ |
|---|---|---|---|
| C | 32·95 | — | 33·46 |
| H | 4·46 | — | 4·38 |
| Ag | — | 42·97 | 43·02 |

Anschütz und Gillet haben die Mesitonsäure als Ketonsäure erkannt und eine Phenylhydrazinverbindung als Beweis für diese Thatsache hergestellt.

Wir haben diese sehr zersetzliche Verbindung aus unserer Säure ebenfalls erhalten können und gefunden, dass sie den Schmelzpunkt von 123° C. besitzt.

Weniger leicht zersetzlich ist die

**Isonitrosoverbindung,**

welche in folgender Weise gewonnen werden kann. Die wässerige Lösung der Mesitonsäure wird mit Natronlauge genau neutralisirt, dann mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur durch längere Zeit (2—3 Stunden) sich selbst überlassen. Äther nimmt die Verbindung leicht auf und hinterlässt sie nach dem Abdunsten als farblosen Syrup, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther sehr leicht löslich. Durch Krystallisiren aus Benzol, in welchem sie etwas schwieriger löslich ist, kann man ziemlich flächenreiche grössere Krystalle erhalten, die indess so vielfach verwachsen sind, dass eine genaue Messung derselben nicht vorgenommen werden konnte.

Herr Dr. Hockauf hat nur einige Winkelwerthe bestimmt, damit in Hinkunft eine sichere Identificirung ermöglicht ist.

Seine Angaben lauten:

»Krystalle klein, mit einspringenden Winkeln, Flächen stark gekrümmt oder geknickt. Zur Messung eigneten sich nur drei in einem Eck zusammenstossende Flächen, welche nachstehende Werthe gaben:

$$ab = 78°$$
$$ac = 77\ 43$$
$$bc = 73\ 54$$

Krystalle farblos, durchsichtig.«

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_7H_{13}NO_3$ gerechnet wurde.

I. 0·3390 *g* Substanz gaben 0·6572 *g* Kohlensäure und 0·2491 *g* Wasser.
II. 0·2970 *g* Substanz gaben 23·6 *cm*³ Stickstoff bei 745·4 *mm* und 23° C.

In 100 Theilen:

| | I. | II. | $C_7H_{13}NO_3$ |
|---|---|---|---|
| C | 52·87 | — | 52·82 |
| H | 8·16 | — | 8·18 |
| N | — | 8·78 | 8·80 |

Die Isonitrosoverbindung zersetzt sich beim längeren Erwärmen und wird auch durch Essigsäure bei längerer Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine ölige, braungelb gefärbte Masse verwandelt.

Der Schmelzpunkt der reinen, wiederholt aus Benzol umkrystallisirten Verbindung liegt bei 94—95° C. uncorr.

Die Entstehung der Isonitrosoverbindung aus Mesitonsäure ist ein weiterer Beleg für die Annahme, dass diese Säure Dimethyllävulinsäure ist.

### Lacton der Mesitonsäure.

Pinner hat gefunden, dass die Mesitonsäure beim Erhitzen auf ihren Siedepunkt in eine lactonartige Verbindung übergeht. Wie zu erwarten war, zeigt unsere durch Spaltung der Mesitylsäure gewonnene Substanz ebenfalls diese Eigenschaft. Die Umwandlung in dieses Lacton erfolgt jedoch nicht durch ein

einmaliges Destilliren der Säure, sondern kann nur durch Wiederholung dieser Operation bewerkstelligt werden.

Das Lacton besitzt einen gewürzhaften an Mesityloxyd erinnernden Geruch und siedet bei 164° C., ist in Wasser kaum löslich, und wird durch dieses auch nicht in Mesitonsäure rückverwandelt. Alkalien und Barytlösung zersetzen es erst beim längeren Erwärmen. Aus den alkalischen Lösungen scheidet sich das Lacton durch Zugabe von Säuren nicht wieder ab, schüttelt man die Flüssigkeiten mit Äther aus, so erhält man Mesitonsäure.

Die Analyse dieser Verbindung, welche, wie Pinner angibt, bei niederer Temperatur krystallisirt, lieferte die folgenden Werthe:

0·2057 *g* Substanz gaben 0·5015 *g* Kohlensäure und 0·1484 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_7H_{10}O_2$ |
|---|---|---|
| C ................ | 66·49 | 66·66 |
| H ........ ... ... | 8·01 | 7·93 |

Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Victor Mayer ergab:

0·0522 *g* Substanz verdrängen 10·5 $cm^3$ Luft bei 20·1° C. und 752 *mm*.

Daraus rechnet sich das Moleculargewicht:

| | $C_7H_{10}O_2$ |
|---|---|
| $M = 123·5$ | 126 |

Die Leichtigkeit, mit welcher das Lacton aus der Dimethyl-lävulinsäure (Mesitonsäure) entsteht, dürfte die Annahme rechtfertigen, dass diese Säure auch in der tautomeren Form

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{C}}\!-CH = C(OH)-CH_3$$

aufzutreten, beziehungsweise zu reagiren, vermag.

# Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur

(II. Mittheilung)

von

**F. Emich.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

Kürzlich habe ich gezeigt, wie man Stickoxyd in zugeschmolzenen Glasröhren unter Anwendung von elektrisch glühenden Metallspiralen, welche »eine dem Schmelzpunkte des Platins nahe Temperatur« besitzen, vollständig zerlegen kann.[1] Bei Zusammenstellung der Arbeit wurde leider übersehen, dass vor mir schon C. Langer und V. Meyer das erwähnte Gas durch Hitze gespalten haben;[2] sie geben die dazu erforderliche Temperatur zu 1690° — circa 100° unter dem Schmelzpunkte des Platins — an und verwenden zur Erzeugung derselben einen eigens construirten Ofen, in welchem der (gegen 2 *kg* schwere) Platinapparat eingesetzt ist.

Wenn ich nun also selbstverständlich auf die Priorität der Ermittlung jener Zersetzungstemperatur keinen Anspruch habe, so glaube ich doch, dass meine diesbezüglichen Untersuchungen desshalb nicht ganz werthlos sind, weil sie gezeigt haben, wie man zu dem von Langer und Meyer gefundenen Resultat

[1] Monatshefte für Chemie 1892, S. 78.

[2] Carl Langer und Victor Meyer, pyrochemische Untersuchungen (Braunschweig 1885), S. 66. — Herrn Geh. Rath Prof. V. Meyer, der mich auf mein Versehen aufmerksam machte, bin ich für seine Mittheilung zu grossem Danke verpflichtet.

mittelst der einfachsten, in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmittel gelangen kann.

Ich muss übrigens aus einem anderen Grunde auf das Verhalten des Stickoxydes in der Hitze zurückkommen.

Langer und V. Meyer behaupten a. a. O., dass das Stickoxyd beim Leiten durch Porzellanröhren, die auf 900° oder 1200°[1] erhitzt werden, »vollständig unverändert« bleibe.

Diese Mittheilung muss desshalb überraschen, weil nach einer Abhandlung von Berthelot aus dem Jahre 1873[2] Stickoxyd, das in geschlossenen Röhren auf **520°** erhitzt wird, beginnende Zersetzung zeigen soll. Wenn ich nun vorläufig von meiner Beobachtung,[3] dass das gelbglühende Porzellanröhren verlassende Stickoxyd braune Farbe zeigt, absehe, so könnten Langer's und V. Meyer's gleichzeitig mit Berthelot's Angaben nur dann richtig sein, wenn dem strömenden Stickoxyd theilweise wesentlich andere chemische Eigenschaften zukämen als wie dem ruhenden. Dieser Fall wäre mit Rücksicht auf den Temperaturabstand von fast **700°** (1200—520) einzig in seiner Art und würde daher ein ganz aussergewöhnliches Interesse beanspruchen. Aus diesem Grunde erschien eine Überprüfung des Verhaltens von unserem Gase bei Temperaturen zwischen 520° und 1200° dringend geboten.

I.

Beim Erhitzen vom Stickoxyd in Einschmelzröhren habe ich mit Bezug auf das qualitative Verhalten jene Erscheinungen beobachtet, welche Berthelot's Angaben entsprechen. Um daher nicht Bekanntes zu wiederholen, bemerke ich nur, dass das Gas, welches sechs bis sieben Stunden im Verbrennungsofen bis zum eben beginnenden Glühen (Beobachtung im dunklen Zimmer!) erwärmt wurde, deutlich gelbliche Färbung zum Zeichen der beginnenden Zersetzung annimmt

---

[1] Unter 900°, beziehungsweise 1200° sind die Temperaturen zu verstehen, welche ein in dem Fletcher'schen Röhrenofen befindliches Porzellanrohr annimmt, wenn man denselben ohne, respective mit Gebläse wirken lässt. S. Langer und Meyer, l. c. S. 48 und 51.

[2] Compt. rend. **77**, 1448, Chem. Centralbl. 1874, 82.

[3] L. c. S. 79.

und dann auch von Ferrosulfatlösung nicht mehr vollständig absorbirt wird.

Beispielsweise hinterliessen 28·0 *cm*³ Stickoxyd, welche 7ʰ in der angegebenen Art erhitzt wurden, 0·7 *cm*³ oder 3% in Eisenvitriol Unlösliches, während das angewandte Gas bis auf 0·3% vom Ferrosalz aufgenommen wurde.

II.

Langer und V. Meyer haben das Gas, welches aus dem auf 900° und 1200° erhitzten Rohr trat, im Absorptionsrohr aufgefangen (Sperrflüssigkeit ist nicht angegeben) und mit Pyrogallol geprüft.

Dieser Weg scheint mir nicht ganz einwandfrei. Es musste doch auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass nur ein kleiner Theil des Stickoxydes in seine Bestandtheile zerfiel; dann konnte aber kein freier Sauerstoff gefunden werden, denn dieser tritt erst auf, wenn mehr als die Hälfte des Stickoxyds in $N_2+O_2$ gespalten wird. Ausserdem ist bei dieser Versuchsanordnung durch den Einfluss der Sperrflüssigkeit eine Täuschung möglich, denn Wasser oder Quecksilber wirken ja sehr rasch auf etwa gebildetes Salpetrigsäureanhydrid ein.

Ich habe desshalb ein Verfahren gewählt, bei dem erstens schon kleine Mengen von dissociirtem Stickoxyd sicher erkannt werden konnten und bei dem zweitens keine Sperrflüssigkeit zur Anwendung kam. Diesen Ansprüchen genügt der folgende

## Apparat.

Das aus Quecksilber + Natriumnitrit + Schwefelsäure[1] entwickelte, mit festem Ätzkali gereinigte Stickoxyd passirt im langsamen Strome — 20 bis 30 Blasen in der Minute entsprechend — zunächst ein 9 *mm* weites, innen glasirtes Porzellanrohr *A*, von welchem ein 30 *cm* langes Stück im Fletcher-Ofen erhitzt werden kann. Von hier gelangt es in die Beobachtungsröhre *B*, deren Enden *s'* und *s'* mit Spiegelglasplatten verschlossen sind. *MN* und *M'N'* stellen weisse Cartonschirme vor, von denen der eine zwei kreisrunde Ausschnitte besitzt. Aus *B* leitet man das Gas in beiderseits ausgezogene Röhren *p*, in denen es für die weitere Prüfung gesammelt wird.

[1] Monatshefte für Chemie 1892, S. 73.

Sieht man in der Richtung *a b* durch die 64 *cm* lange Gasschichte, so können sehr kleine Mengen von dissociirtem Stickoxyd an der auftretenden gelben bis braunen Farbe erkannt werden. Zur Controle dient auch gelegentlich das bekannte, charakteristische Absorbtionsspectrum des Stickstofftrioxyds.

Um von dem Dissociationsgrad eine beiläufige Vorstellung zu gewinnen, wird die Farbe der Schichte $s's''$ mit der Farbe der Dämpfe verglichen, welche beim Erwärmen von Arsenik mit Salpetersäure entstehen. Dieses rohe Salpetrigsäureanhydrid

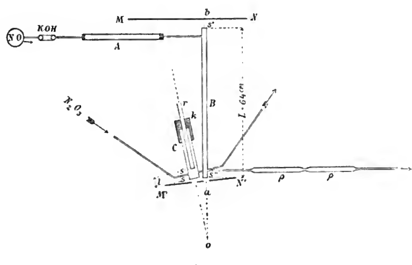



Fig. 1.

leite ich durch die Vergleichsröhre *C* (in der man sofort eine Nachbildung von Hermann's Haemoskop erkennt). Indem man das Rohr *r* im Korke *k* in der Richtung seiner Längsaxe verschiebt, kann die Färbung des Trioxyds in Übereinstimmung mit der des dissociirten Stickoxyds im Rohr *B* gebracht werden. Das beobachtende Auge befindet sich selbstverständlich in *o*.

Im Folgenden ist einfachheitshalber vorausgesetzt, dass der Querschnitt der Gassäulen 1 $cm^2$ betrage.

Bedeutet *l* die Länge der Schichte Stickstofftrioxyd, welche dieselbe Färbung zeigt, wie die Schichte *L* des Gemisches Stickstoff + Salpetrigsäureanhydrid + Stickoxyd, entstanden

durch Dissociation von reinem Stickoxyd, so ist unter der Annahme, dass die Zersetzung im Sinne der Gleichung

$$6NO = N_2 + 2N_2O_3 \qquad \ldots A)$$

6 Vol. 1 Vol. 2 Vol.

verläuft, $3\,l\,cm^3$ jene Stickoxydmenge, aus welcher $l\,cm^3$ $N_2O_3$ hervorgegangen sind.

$L\,cm^3$ dissociirtes Stickoxyd $(x\,NO + N + N_2O_3)$ entsprechen $L + \frac{3}{2}\,l\,cm^3$ ursprünglichem Gas.[1]

Es ist also das Verhältniss von der Menge des dissociirten Stickoxyds zu der des ursprünglichen — der Dissociationsgrad —

$$\varphi = \frac{3l}{L + \frac{3}{2}l} = \frac{6l}{2L + 3l}.$$

Bei dieser Ableitung sind stillschweigend zwei Voraussetzungen gemacht worden, die nicht ganz zutreffen. Einmal wurde auf die Bildung von Stickstoffoxydul, welche Berthelot (l. c.) beim Erhitzen von Stickoxyd beobachtet hat, nicht Rücksicht genommen und weiters wurde supponirt, dass aus Arsenik+Salpetersäure reines Trioxyd entbunden werde, was bekanntlich nicht der Fall ist. Weil es sich bei den Versuchen indess nur um ganz approximative Werthe handelt, kommen die so entstehenden Fehler wohl nicht in Betracht.

## 1. Versuche bei Temperaturen bis zu circa 900° (Fletcherofen ohne Gebläse).

Wenn der beschriebene Apparat in Gang gesetzt wird, so erkennt man in dem 64 *cm* langen Beobachtungsrohr den Beginn einer Gelbfärbung lange bevor der Ofen die ohne

---

[1] Es ist nämlich:

Volumen von Stickstoff+Trioxyd+Stickoxyd ............. $L\,cm^3$

» » Trioxyd......................... $l\,cm^3$

» » Stickstoff ..................... $\frac{l}{2}\,cm^3$

daher Volumen vom Stickoxyd, das nicht dissociirte ........ $L - \frac{3}{2}\,l\,cm^3$

$l\,cm^3$ Trioxyd sind hervorgegangen aus Stickoxyd........ .. $3\,l\,cm^3$

daher Volumen des ursprünglichen Stickoxyds . ........... $L - \frac{3}{2} + 3l\,cm^3$.

Gebläse erzielbare Maximaltemperatur gibt; ist dieser Hitzegrad aber erreicht, so erscheint besagte Schichte hellbraun. Beim Vergleich mit dem Salpetrigsäureanhydrid-Rohr werden in drei Versuchen folgende zufällig ganz übereinstimmende Werthe gefunden:

*a*) beim dunklen Rothglühen (circa 700°) .... $l = 1\ mm$
*b*) bei circa 900° .......................... $l = 4\ mm$
in allen Fällen war bekanntlich ........... $L = 640\ mm$.

Daraus ergibt sich das Verhältniss

| | bei circa 700° | bei circa 900° |
|---|---|---|
| $\varphi$ ......... | 1 : 200 | 1 : 50. |

Von dem unter *b)* erhaltenen Gas werden Proben gesammelt, welche man auf ihr Verhalten zu concentrirter Eisenvitriollösung prüft, indem man die eine Spitze einer der Röhren $p$ (siehe die Figur) unter Quecksilber abbricht, das Absorbtionsmittel (circa $5\ cm^3$) aufsteigen lässt, nach beendeter Absorbtion den Stand markirt und endlich die Volumina durch Auswägen ermittelt.

Gefunden wurde:

Volumen des nicht Absorbirbaren (Stickstoff)... $v = 0 \cdot 2\ cm^3$
Gesammtvolumen .......................... $V = 22 \cdot 8\ cm$.

Nimmt man die Zersetzung wie oben nach Schema *A*) an, so entsprechen $v$ Volumen Stickstoff $6\,v$ Stickoxyd; es ist also das Verhältniss der Mengen des dissociirten zum ursprünglich vorhandenen Gesammtstickoxyd

$$\varphi = \frac{6\,v}{V + 3\,v}.$$

Mit Rücksicht darauf, dass im ursprünglichen Gas $0 \cdot 4\%$ in Eisenvitriol Unlösliches enthalten waren, findet man:

$$\varphi = 1 : 35.$$

Die Übereinstimmung zwischen den nach ganz verschiedenen Methoden gefundenen Werthen ist wohl eine genügende für die in Betracht kommenden Umstände.

Jedenfalls ist aus diesen Versuchen zu schliessen, dass die Zersetzung des Stickoxyds beim Leiten durch auf circa 900° erhitzte Porzellanröhren noch sehr unbedeutend erscheint; sie erstreckt sich höchstens auf **einige Percente**, und es ist recht erklärlich, dass Langer und V. Meyer dieselbe übersehen konnten.

**2. Versuche bei circa 1200° (Fletcherofen mit Gebläse).**

Wird das mehrfach erwähnte Porzellanrohr mittelst Fletcherofen mit Gebläse erhitzt, so zeigt sich das austretende Stickoxyd schon in gewöhnlichen, 4—5 *mm* weiten Glasröhren deutlich gelb gefärbt. Im 64 *cm* langen Beobachtungsrohr erscheint es so dunkelbraunroth, dass eine colorimetrische Bestimmung des Dissociationsgrades wenig Aussicht bietet. Es wird desshalb der Inhalt zweier, von verschiedenen Versuchen stammenden Röhren $\rho$ mit Eisenvitriollösung wie oben geprüft. Man findet:

| | Rohr I. | Rohr II. |
|---|---|---|
| $v$ ............ | $2 \cdot 1\,cm^3$ | $4 \cdot 6\,cm^3$ |
| $V$ ............ | $30 \cdot 4\,cm^3$ | $30 \cdot 8\,cm^3$. |

Daraus berechnen wir den Dissociationsgrad

| | I | II |
|---|---|---|
| $\varphi$ ............ | $0 \cdot 35$ | $0 \cdot 62$, |

d. h. es waren im ersten Falle etwa **ein Drittel**, im zweiten aber an **sechzig Percent** des Stickoxyds im Sinne des Schemas *A*) zerfallen. (Beim zweiten Versuche war thatsächlich die Temperatur eine anscheinend höhere.)

Wenn ich noch bemerke, dass das Stickoxyd vor dem Erhitzen des Porzellanrohrs im 64 *cm*-Rohr keine Spur einer Färbung zeigte, dass man ihm aber jeden beliebigen Farbenton vom eben erkennbaren Gelb bis zum tiefen Rothbraun durch entsprechende Steigerung der Temperatur geben konnte, so wird man zugeben, dass eine Täuschung bei meinen Versuchen völlig ausgeschlossen ist.

---

Es braucht kaum nochmals hervorgehoben zu werden, dass die mitgetheilten numerischen Daten für den Dissociationsgrad nur ganz relative Werthe haben. Sie wurden einzig und allein angegeben, um mit absoluter Sicherheit zu beweisen, dass die Angabe von C. Langer und V. Meyer, »das Stickoxyd bleibt beim Erhitzen auf 900° und 1200° C. unverändert«, auf einen **Irrthum** zurückzuführen ist.

# Über das Verhalten von Thiocarbonaten zu Phenolen

von

**Richard Přibram** und **Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Anlagerung von Kohlendioxyd an Phenole sich vollzieht, legte den Gedanken nahe, analog der Kolbe'schen Synthese der Salicylsäure durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumphenol zu einer Thiosalicylsäure zu gelangen. Versuche, die in dieser Beziehung im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, haben bis jetzt zu keinem entscheidenden Ergebnisse geführt, und es muss hervorgehoben werden, dass E. Lippmann und F. Fleissner,[1] welche diese Frage mit Bezug auf das Verhalten des *o*-Oxychinolins bereits früher studirten, zu dem Resultate gelangt sind, dass keine Anlagerung von Schwefelkohlenstoff stattfindet, dass die Reaction jedoch durch die Gegenwart von Alkohol eingeleitet werden kann. Erhitzt man *o*-Oxychinolinkalium mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol, so tritt alsbald eine blutrothe Färbung auf und freies *o*-Oxychinolin wird regenerirt, welches durch das entstehende Kaliumxanthogenat in das entsprechende Dithiocarbonat umgesetzt wird.

Zu demselben Ergebnisse kamen Lippmann und Fleissner, wenn sie *o*-Oxychinolin direct mit Kaliumxanthogenat und Alkohol auf 100° erhitzten, und sie gelangten in Folge

[1] Monatshefte für Chemie. 9. 296.

dessen zu der Anschauung, dass bei Verwendung von Oxychinolinkalium die Bildung des Kaliumxanthogenates als intermediäres Product vorausgesetzt werden muss, und dass der Process somit nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$KOC_9H_6N + CS_2 + C_2H_5OH = HOC_9H_6N + C_2H_5 . OCS_2K$$
$$HOC_9H_6N + C_2H_5OCS_2K = HOC_9H_5NCS_2K + C_2H_5OH.$$

Dies war für die genannten Forscher auch die Veranlassung, sich für die Zwecke der Darstellung von Phenoldithiocarbonsäuren des Kaliumxanthogenates zu bedienen.

Wenn nun auch, so weit unsere bisher angestellten Versuche lehren, die directe Anlagerung von $CS_2$ an Phenole Schwierigkeiten bietet, so werden wir doch im Folgenden zeigen, dass man zur Darstellung der Dithiocarbonsäuren die Mithilfe des Kaliumxanthogenates entbehren kann, und dass der Process glatt vor sich geht, wenn man statt des Schwefelkohlenstoffes ein Derivat desselben, das Kalium oder Natriumthiocarbonat in Anwendung zieht.

Senhofer und Brunner[1] machten bekanntlich die Entdeckung, dass es nicht erforderlich ist, zur Einführung der Carboxylgruppe in mehrwerthige Phenole die Kolbe'sche Synthese anzuwenden, also die trockenen Natriumverbindungen der Phenole mit Kohlensäure einer hohen Temperatur auszusetzen, sondern dass es genügt, die Phenole mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat zu erhitzen. Bistrzycki und Kostanecki[2] zeigten später, dass sich mit Vortheil zur Durchführung dieser Synthese das Kaliumhydrocarbonat verwenden lasse, welches Salz Drechsel[3] schon früher zur Gewinnung von Salicylsäure verwendete.

Analog, wie bei diesen Versuchen, musste sich die Synthese gestalten, wenn statt der Carbonate Thiocarbonate in Anwendung gezogen wurden, und wir haben, da die sauren Thiocarbonate nicht bekannt sind, für die in Nachstehendem

---

[1] Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften, Wien, II. Abth. 80, 504.

[2] Berichte der chem. Gesellsch. 18, 1984 und 3202.

[3] Zeitschr. für Chemie. 1865. 580.

angeführten Versuche die neutralen Salze benützt. Es mag gleich hier bemerkt werden, dass sich bisher in allen Fällen das Kaliumthiocarbonat als dasjenige bewährt hat, bei welchem der Process am besten sich vollzieht, und welches demgemäss auch die beste Ausbeute liefert.

Über die Darstellung der Thiocarbonate liegen mehrfache Angaben vor, so von Berzelius, Dumas, Vincent, Husemann u. A.

Wir haben unseren Versuchen eine von Husemann[1] angegebene Vorschrift für die Darstellung des Natriumthiocarbonates zu Grunde gelegt, waren aber in der Folge genöthigt dieselbe in mehreren Punkten zu modificiren und zu ergänzen. Das Verfahren, welches sich schliesslich für die Gewinnung des Kaliumthiocarbonates als das geeignetste herausstellte, war folgendes:

Eine Lösung von 100*g* Ätzkali in 300*g* Wasser wird unter gelindem Erwärmen vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, hierauf filtrirt, in das erwärmte Filtrat 100*g* Ätzkali langsam eingetragen, abermals filtrirt, und wenn bei dem Erwärmen viel Wasser verdampft sein sollte, dasselbe ergänzt, so dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit mindestens 400*g* beträgt. Diese auf circa 40° abgekühlte Kaliumsulfidlösung wird mit 130*g* Schwefelkohlenstoff versetzt und geschüttelt, dann ein halber Liter circa 95%igen Alkohol hinzugefügt und gut durchgemischt. Es scheidet sich sofort die grösste Menge des Thiocarbonates unter Erwärmung als zähe, rothe Flüssigkeit ab. Arbeitet man in concentrirterer Lösung, so findet beim Zusatz von Alkohol eine solche Wärmeentwicklung statt, dass Schwefelkohlenstoff, ohne gebunden zu werden, entweicht; ist die Lösung jedoch zu verdünnt, so ist zur vollständigen Ausfällung des Thiocarbonates eine bedeutend grössere Menge Alkohol erforderlich und das Thiocarbonat fällt auch zu dünnflüssig aus.

Das mittelst Scheidetrichters abgetrennte Thiocarbonat ist, wie erwähnt, von dunkelrother Farbe, etwas trübe, klärt sich

---

[1] Ann. d. Chem. und Pharm. 123. 67.

jedoch allmählig unter Abscheidung eines schwarzen, wesentlich aus Eisensulfid bestehenden Niederschlages, von dem es durch Filtration zu befreien ist. Der von dem Thiocarbonat abgetrennte Alkohol enthält noch meist kleinere Mengen des Thiocarbonates, die sich nach längerem Stehen abscheiden. Die Ausbeute betrug bei Einhaltung der beschriebenen Bedingungen durchschnittlich 340 *g* der Thiocarbonatlösung. Die von den letzten Spuren Schwefelkohlenstoff im Wasserbade befreite Flüssigkeit zeigte bei 17° das specifische Gewicht 1·406 und einen Procentgehalt von 75 an Kaliumthiocarbonat.

Wir haben nun das Verhalten des Kaliumthiocarbonates gegen verschiedene ein- und mehrwerthige Phenole studirt und wollen zunächst die Erfahrungen mittheilen, welche wir bei der so herbeigeführten Anlagerung von $CS_2$ an Resorcin gesammelt haben.

### Resorcindithiocarbonsäure.

Je 20 *g* Resorcin wurden mit 40 *g* Kaliumthiocarbonates in einem dickwandigen Kölbchen, das mit einem mit Draht überbundenen Korkstopfen verschlossen war, im Wasserbade 12 Stunden hindurch erhitzt. Der Inhalt des Kölbchens färbte sich dabei allmählig dunkelbraunroth. Bei dem Öffnen des Kölbchens zeigte sich schwacher Druck. Die Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt und das Filtrat, welches das Kaliumsalz der gebildeten Thiocarbonsäure enthielt, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Dabei entweicht Schwefelwasserstoff und es wird die freie Thiosäure in Form eines intensiv gelb gefärbten amorphen Niederschlages gefällt.

Das so gewonnene Rohproduct wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Filtrirpapier getrocknet und dann in Äther aufgenommen, in welchem es sich leicht löst. Durch Ausschütteln mit der hinreichenden Menge wässeriger Natriumcarbonatlösung konnte der Ätherlösung die Thiosäure entzogen werden, während im Äther etwas Resorcin neben kleinen Mengen einer harzartigen Substanz gelöst blieb. Letztere ist wahrscheinlich identisch mit der von Lippmann

und Fleissner beobachteten, doch wurde sie nicht näher untersucht.

Das in der wässerigen Lösung enthaltene Natriumsalz der Dithiosäure wurde abermals mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein gelber, undeutlich krystallinischer Rückstand, der im Vacuum scharf getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff, in welchem er sich nur schwer löste, umkrystallisirt wurde. Die so gewonnenen kleinen Krystalle beginnen schon unter 150° zu sintern und schmelzen bei 150—155° unter gleichzeitiger Schwärzung und Entwicklung von Gasbläschen.

Die Elementaranalyse führte zu folgendem Ergebnisse:

I. 0,1897 *g* lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,3125 *g* $CO_2$ und 0,0575 *g* $H_2O$.

II. 0,2532 *g* nach Carius mit $HNO_3$ zersetzt lieferten eine Flüssigkeit, aus der mit $BaCl_2$ 0·6300 *g* $BaSO_4$ gefällt wurden.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I | II | $C_7H_6O_2S_2$ |
| C | 44·91 | — | 45·16 |
| H | 3·37 | — | 3·22 |
| S | — | 34·16 | 34·40 |

Die Ausbeute betrug durchschnittlich gegen 45%.

Die Resorcinthiocarbonsäure lässt sich ferner, wenn auch mit einem kleinen Verlust an Ausbeute darstellen, wenn Resorcin mit der doppelten Menge Thiocarbonat einfach am Rückflusskühler durch einige Stunden erhitzt wird.

Die Resorcindithiocarbonsäure reagirt in wässeriger Lösung mit Nitroprussidnatrium nicht; auf Zusatz von Kalilauge färbt sich die Lösung roth; die dunkelviolette Färbung, die den Thiocarbonaten eigen ist, wurde nicht beobachtet. Gegenüber dem Mermet'schen Reagens[1] verhält sich die Thiosäure wie Thiocarbonate. Mermet empfiehlt nämlich eine bis zur Farblosigkeit verdünnte ammoniakalische Nickellösung zum Nachweis

[1] Compt. rend. 81. 344. — Bull. soc. chim. [2] 24, 433.

der Thiocarbonate, und erwähnt, dass sich minimale Mengen der letzteren an der auftretenden johannisbeerenrothen Färbung (teinte groseille) erkennen lassen.

Zur Entscheidung der Frage, welche von den theoretisch möglichen Dithiocarbonsäuren vorliege, ob überhaupt nur eine oder gleichzeitig sich mehrere bilden, war es nöthig, wo möglich, durch Überführung der CSSH-Gruppe in die COOH-Gruppe zu bekannten Dioxybenzoësäuren zu gelangen. In dieser Hinsicht konnten die Untersuchungen von Senhofer und Brunner werthvolle Anhaltspunkte bieten.

Diese Forscher haben bei ihren Studien über das Verhalten des Resorcins zu Ammoniumcarbonat aus dem Reactionsproduct ein Gemenge von Ammoniaksalzen dreier verschiedener Säuren abgeschieden. Beim Digeriren des durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuregemisches gingen zwei der Säuren in Lösung. Die zuerst auskrystallisirende, von Senhofer und Brunner als α-Dioxybenzoësäure bezeichnet, erwies sich als identisch mit der Säure von Max Ascher[1] und der Resorcylsäure von Tiemann und Parrisius,[2] die eine *m*-Dioxybenzoësäure ist (1, 2, 4). Dieselbe krystallisirt, je nach der Temperatur, mit $^1/_2$, $1^1/_2$ und 3 Molecülen Wasser; mit Eisenchlorid gibt sie eine intensiv blutrothe Farbenreaction. Senhofer und Brunner geben den Schmelzpunkt zu 194—200° an, während Tiemann und Parrisius[3] denselben bei 204—206° beobachtet haben.

Die aus der Mutterlauge gewonnene, von Senhofer und Brunner β-Dioxybenzoësäure benannte Säure krystallisirte mit 1 Molecül Wasser, gibt eine blaue Eisenreaction und beginnt schon bei 135° sich in Resorcin und Kohlensäure zu spalten.

Die bei der Digestion des Rohproductes mit heissem Wasser nicht gelöste Säure war eine Dioxydicarbonsäure, von den Autoren α-Resodicarbonsäure genannt und verschieden von der Resorcendicarbonsäure von Tiemann und

[1] Annalen Chem. und Pharm. 61. S. 11.

[2] Berichte XII. 998.

[3] Berichte XIII. 2360.

Lewy[1]; schmilzt bei 276°; mit Eisenchlorid gibt sie eine blutrothe Färbung.

Lippmann und Fleissner sind durch Entschwefelung ihrer, mittelst Xanthogenat gewonnenen Säure ausschliesslich zu der *m*-Dioxybenzoësäure gelangt. Wir haben, um den directen Vergleich der mit Thiocarbonat gewonnenen Säure mit der von den genannten Forschern dargestellten zu erleichtern, das von ihnen angewandte Verfahren der Entschwefelung benützt.

**Überführung der Resorcindithiocarbonsäure in Dioxybenzoësäure.**

Ein Theil der Thiosäure wurde mit der vierfachen Menge Ätzkali und etwa zwei Theilen Wasser in einer Silberschale auf dem Sandbade erhitzt. Bei 120° beobachteten wir übereinstimmend mit Lippmann und Fleissner den Farbenumschlag ins Braune; doch wurde vorsichtshalber bis 135° erhitzt. Das etwas abgekühlte, aber noch immer flüssige Reactionsproduct wurde in etwa einen Liter kalten Wassers eingetragen und die so verdünnte Lösung von den festen Verunreinigungen abfiltrirt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine kleine Menge bräunlichen Niederschlages heraus, während Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen; dieser Niederschlag wurde, da er in zu kleiner Menge vorlag und sich überdies schwefelhältig erwies, nicht weiter berücksichtigt. Das Filtrat wurde bis zur Erschöpfung mit Äther extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine feste, gelblich gefärbte, deutlich krystallinische Masse.

Senhofer und Brunner, sowie Lippmann und Fleissner haben beobachtet, dass in dem Reactionsproduct eine durch Bleiacetat fällbare Substanz enthalten ist, ohne sich über die Natur dieser Substanz auszusprechen. Da es von Vortheil war, diese Substanz aus dem Rohproducte auszuscheiden, so wurde der nach dem Abdunsten des Äthers enthaltene Rückstand in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit

[1] Berichte X. 2210.

neutraler Bleiacetatlösung gefällt, wobei sich ein gelblicher Niederschlag abschied. Derselbe wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, nach Entfernung des Bleisulfides eingeengt und der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die hiebei erhaltenen 4 Krystallpartien wurden jede für sich zum Zwecke weiterer Reinigung in Wasser gelöst und neuerlich mit Bleiacetatlösung behandelt, wobei immer wieder Fällungen auftraten; die einzelnen Filtrate wurden mit Thierkohle bis zur vollständigen Farblosigkeit der jeweilig ausgeschiedenen Krystalle gekocht. Eine Verschiedenheit in den einzelnen Fractionen konnte nicht nachgewiesen werden, vielmehr zeigten alle übereinstimmend den Schmelzpunkt 204—205°, sowie die blutrothe Reaction mit Eisenchlorid und die violette, rasch ins Rothbraune übergehende Färbung mit Chlorkalklösung.

Die Krystalle aller Fractionen hatten die Form prismatischer Nadeln. Eine Wasserbestimmung führte zu folgendem Resultate:

0,4813*g* zwischen Filtrirpapier getrockneter Substanz verloren bei 100° 0,0711*g*.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet aus $C_7H_6O_4+1^1/_2H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$-Verlust...... | 14·77 | 14·91 |

Zur weiteren Identificirung mit Dioxybenzoësäure wurde das Silbersalz analysirt:

0,4889*g* im Vacuum getrockneten, durch Wechselzersetzung von Ammoniumsalz und Silbernitrat dargestellten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,2033*g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_5O_4Ag$ |
|---|---|---|
| Ag ............. | 41·58 | 41·38 |

Aus einer Partie der Krystalllösung, welche nicht der freiwilligen Krystallisation bei Zimmertemperatur überlassen blieb, sondern einer Temperatur von circa 60° ausgesetzt wurde, schieden sich sternförmig gruppirte kleine Drusen aus. Da nun die Vermuthung vorlag, dass bei sonstiger Identität der Substanz die Verschiedenheit der Krystallform durch einen verschiedenen Krystallwassergehalt bedingt sei, wurde auch bei diesen Krystallen die Wasserbestimmung ausgeführt:

0,1055 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0065 *g* von ihrem Gewichte.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet aus $C_7H_6O_4+{}^1/_2H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$-Verlust...... | 6·15 | 5·52 |

Aus der bei der erwähnten fractionirten Krystallisirung gewonnenen letzten Mutterlauge schieden sich nach dem Einengen röthlich gefärbte Kryställchen ab, die einen Schmelzpunkt von 105° zeigten. Wiewohl dieser constante Schmelzpunkt auf Resorcin hindeutet, konnten wir uns nicht begnügen, die ausschliessliche Gegenwart desselben anzunehmen, da eine Lösung der Krystalle Eisenchlorid intensiv blutroth färbte. Um etwa noch vorhandene Dioxybenzoësäure abzuscheiden, wurden die Krystalle in Äther gelöst und die Lösung mit einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat geschüttelt, das nur einen kleinen Theil der Substanz aufnahm, während der grösste Theil in Äther überging und nach dem Abdunsten desselben durch den Schmelzpunkt (105°) und die rein blaue Färbung mit Eisenchlorid als Resorcin erkannt wurde. Aus der wässerigen Natriumsalzlösung wurde die vorhandene Säure mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers, Lösen des Rückstandes im Wasser, Reinigung mit Bleiacetat und Thierkohle zeigten die schliesslich farblos erhaltenen Krystalle einen Schmelzpunkt von 158—160°; die Lösung derselben färbte Eisenchlorid roth-violett.

Senhofer und Brunner bemerken gelegentlich der von ihnen als β-Dioxybenzoësäure (1, 2, 6) bezeichneten Säure, dass

dieselbe einen Schmelzpunkt von 148—167° zeige und mit »sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine violette, mit concentrirter eine höchst intensive, rein blaue Farbenreaction« gebe. Wenn auch der Schmelzpunkt der von uns isolirten Säure in die sehr weiten von Senhofer und Brunner angegebenen Grenzen fällt, so können wir uns doch nicht entschliessen, ohne Weiteres die Identität der von uns isolirten Säure mit der β-Dioxybenzoësäure anzunehmen und dies um so weniger, als wir die intensive, rein blaue Reaction mit Eisenchlorid nicht beobachten konnten; leider war die Menge unseres Productes so gering, dass wir vorläufig von einer genauen Untersuchung absehen mussten.

Wir haben früher erwähnt, dass, wiewohl nach den vorliegenden Angaben die Dioxy- (1 : 3) benzoësäuren durch Bleiacetat nicht fällbar sind, doch bei der zum Zwecke der Reinigung vorgenommenen Fällung mit Bleiacetat gelbe Niederschläge entstehen. Dieselben enthalten, wie wir uns überzeugten, immer noch grosse Mengen des Bleisalzes der *m*-Dioxybenzoësäure, welche wohl nur mechanisch mitgerissen sein dürften, und dies erklärt die grossen Verluste bei der Reinigung der Säure nach dem angegebenen Verfahren. Die Menge des Niederschlages lässt sich jedoch verringern, und die Ausbeute an der Dioxybenzoësäure erhöhen, wenn man die Lösung vor der Fällung mit Essigsäure ansäuert. Immerhin ist dieses Verfahren nicht zu empfehlen, weil dann wieder etwas von der fällbaren Substanz in Lösung bleibt und die Reinigung der Dioxybenzoësäure erschwert wird.

Um über die Natur der durch Bleiacetat fällbaren Substanz Aufschluss zu erhalten, wurden die gesammelten Bleiniederschläge in Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die frei gemachten Säuren in Äther aufgenommen, der Äther verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure stark angesäuert und neuerlich mit Bleiacetat gefällt. Der grösste Theil der Säure blieb in Lösung und der Niederschlag war bei weitem geringer und dunkler gefärbt. Die Procedur der Zerlegung mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Äther wurde wiederholt; es hinterblieb nach der Verjagung des Äthers eine amorphe, bräunliche Masse, welche im kochenden

Wasser nur theilweise löslich war. Der in Wasser lösliche Theil gab mit Bleiacetat eine gelbe Fällung und wurde durch Eisenchlorid nicht merklich verändert, jedenfalls beobachteten wir weder eine violette noch blaue Färbung. Der in Wasser unlösliche Theil stellt eine in siedendem Wasser schmelzende, braune, harzartige Substanz dar.

Senhofer und Brunner behandelten die im Wasser suspendirten Bleiniederschläge mit Schwefelwasserstoff und schüttelten dann die wässerige Flüssigkeit mit Äther aus. Sie bemerken, dass der nach dem Abdunsten des Äthers hinterbliebene Rückstand so gering war, dass sie von einer weiteren Untersuchung absehen mussten, erwähnen aber, dass die wässerige Lösung desselben durch Eisenchlorid rein blau gefärbt wurde. Wir haben es vorgezogen, die Zerlegung des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen, da wir uns überzeugten, dass Schwefelwasserstoff nur unvollkommene Zerlegung herbeiführt. Leider war auch in unserem Falle die erhaltene Menge Substanz so gering, dass wir vorläufig auf die nähere Untersuchung derselben verzichten und die Aufklärung der Ursache des verschiedenen Verhaltens zu Eisenchlorid gegenüber dem Senhofer-Brunner'schen Product einem späteren Zeitpunkt vorbehalten müssen.

Im allgemeinen können wir sagen, dass die Reaction von Kaliumthiocarbonat auf Resorcin zu demselben Resultate führt, wie sie Lippmann und Fleissner bei Anwendung von Kaliumxanthogenat erhalten haben, dass sich somit hauptsächlich *m*-Dioxybenzoësäure 1:2:4 bildet. Eine Dioxydicarbonsäure konnte bei der Untersuchung des entschwefelten Productes nicht nachgewiesen werden, wohl aber deutet der Schmelzpunkt (158—160°) des einen aufgefundenen Nebenproductes auf die Gegenwart einer Dioxybenzoësäure 1:2:6, die jedoch nur in sehr geringer Menge vorgefunden wurde und deren schwefelhaltiges Analogon sich bei der erwähnten Reaction gebildet haben dürfte.

Lippmann und Fleissner haben sich darauf beschränkt, die Wirkung des Xanthogenates auf *o*-Oxychinolin, Resorcin und Pyrogallol zu studiren, und erwähnen nebenbei, dass sie auch bei Hydrochinon und Orcin günstige Erfolge erzielten.

Das Studium der Derivate der Dithiocarbonsäuren wurde nicht angestrebt und es ist auch seit der im Jahre 1889 erfolgten letzten diesbezüglichen Arbeit Lippmann's keine weitere Publication erfolgt. Wir glauben deshalb mit der Mittheilung nicht zurückhalten zu sollen, dass wir mit dem Studium verschiedener Derivate der Dithiocarbonsäuren beschäftigt sind, und hoffen über die diesbezüglichen Resultate bald berichten zu können.

Noch möge erwähnt werden, dass während Senhofer und Brunner ihre Reaction nur auf mehrwerthige Phenole ausdehnten, wir uns überzeugten, dass das Kaliumthiocarbonat auch mit einwerthigen Phenolen reagirt. Hervorzuheben ist in dieser Hinsicht ein Versuch mit α-Naphtol. Dasselbe ist in seinem Verhalten zu Carbonaten überhaupt nicht näher studirt worden. Wir haben uns überzeugt, dass bei anhaltendem Erhitzen von α-Naphtol mit Kaliumhydrocarbonat oder Ammoniumcarbonat keine oder nur minimale Einwirkung statthat, während bei der unter den gleichen Bedingungen erfolgten Verwendung von Kaliumthiocarbonat die Reaction gut verläuft. Über die Natur der aus α-Naphtol erhaltenen Thiosäure, sowie über andere Thiosäuren, werden wir in einer nächsten Mittheilung berichten.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. VII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## XVI. SITZUNG VOM 7. JULI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft V (Mai 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath L. K. Schmarda übersendet eine Abhandlung des Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, unter dem Titel: »Neue Arten der Gattung *Phytoptus* Duj. und *Cecidophyes* Nal.«

Das w. M. Herr Oberbergrath E. v. Mojsisovics übergibt ein Schreiben von Dr. C. Diener ddo. Munshiari (Kumaon) 4. Juni 1892, welches einen weiteren kurzen Bericht über dessen geologische Forschungsreise nach dem centralen Himalaya enthält.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn I. E. Pfiel, Chemiker in Wien, vor, welches angeblich die Beschreibung der Art und Erzeugung eines neuen Düngmittels mit besonderer Empfehlung desselben zur Anwendung gegen die Reblaus enthält.

Das w. M. Herr Hofrath A. Kerner v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Dr. Karl Fritsch: »Über einige südwestasiatische *Prunus*-Arten des Wiener botanischen Gartens«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. K. Natterer, betitelt: »Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer« (II. Abhandlung), als Ergebniss der im Sommer 1891 auf S. M. Schiff »Pola« vorgenommenen zweiten Tiefsee-Expedition in der Umgebung von Kreta.

Herr Dr. Richard R. v. Wettstein, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Die fossile Flora der Höttinger Breccie«, in der er die Resultate seiner in den letzten fünf Jahren, zum Theil mit Subventionirung der kaiserlichen Akademie, durchgeführten Untersuchung dieser Ablagerung niederlegt.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Documents relatifs à l'Unification de l'Heure et à la légalisation du nouveau mode de mesurer le temps. Imprimés par ordre du Parlement. Ottawa, 1891; 8°.

Lepsius, R., Geologie von Deutschland und den angrenzenden Gebieten. Handbücher zur deutschen Landes- und Volkskunde. Bd. I. (Mit 1 geolog. Karte, 1 Profil-Tafel und 136 Textfiguren). Stuttgart, 1892; 8°.

## XVII. SITZUNG VOM 14. JULI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft III und IV (März und April 1892), Abtheilung I, ferner das Heft IV und V (April und Mai 1892), Abtheilung II. b, des 101. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Das Präsidium der k. böhmischen Kaiser Franz Josef-Akademie der Wissenschaften, Literatur und Kunst in Prag übermittelt die aus Anlass der Gründung dieser Akademie geprägte Gedenkmedaille.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. I. Klemenčič und Dr. Paul Czermak, betitelt: »Versuche über die Interferenz elektrischer Wellen in der Luft«.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner übergibt eine Abhandlung: »Untersuchungen über den Einfluss der Lage auf die Gestalt der Pflanzenorgane. Erste Abhandlung: Die Anisomorphie der Pflanzen«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. Titus Schindler: »Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Trimethyläthylidenmilchsäure«.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Prof. J. Tesař an der k. k. deutschen Staatsgewerbeschule in Brünn: »Über ein Paar unicursaler Degenerirungs-Curven dritter Ordnung des Normalen-Problems und das Normalen-Problem einer confocalen Kegelschnittschaar«.

Das w. M. Herr Prof. Sigmund Exner überreicht eine im physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Untersuchung von stud. med. J. Weidenfeld, betitelt: »Versuche über die respiratorische Function der Intercostalmuskeln. I. Abhandlung. Der Einfluss der Intercostalmuskeln auf die Capacität des Thorax«.

Herr Prof. Sigmund Exner überreicht ferner eine Abhandlung von Dr. L. Réthi in Wien: »Über die Nervenwurzeln der Rachen- und Gaumenmuskeln«.

Herr Dr. Jos. Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, theilt kurz als histologisches Novum das Vorkommen von Drüsen im menschlichen Nebenhoden mit.

## XVIII. SITZUNG VOM 21. JULI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft III—V (März—Mai 1892) des 101. Bandes der Abtheilung III der Sitzungsberichte, ferner das Heft VI (Juni 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine vorläufige Mittheilung aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz, in welcher Herr Dr. H. Luggin über Versuche, welche sich auf das Potential von Metallen im ersten Augenblick der Berührung mit einem Elektrolyten beziehen, berichtet.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Über die aus den vierten Einheitswurzeln gebildeten primären ganzen complexen Zahlen«.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Über die Esterificirung der Opiansäure«, von Dr. R. Wegscheider.
2. »Über die Zersetzung der Chinolinsäure durch nascirenden Wasserstoff«, von A. Perlmutter.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über die Änderung der Capillaritätsconstanten des Quecksilbers mit der Temperatur«, von Dr. Gustav Jäger in Wien.

2. »Vorläufiger Bericht über die Dendroiden des böhmischen Silurs«, von Dr. A. J. Jahn, d. Z. in Pardubitz (Böhmen).

Das w. M. Herr Oberbergrath E. v. Mojsisovics übergibt ein Schreiben von Dr. C. L. Griesbach aus Milam, Camp viâ Almora (Kumaon), vom 13. Juni 1892, welches weitere Mittheilungen über dessen geologische Forschungsreise nach dem centralen Himalaya berichtet.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung: »Über zwei noch unbeschriebene *Nototrema*-Arten aus Ecuador und Bolivia«.

Herr Hofrath Steindachner legt ferner eine Abhandlung des Herrn Karl Koelbel: »Ein neuer ostasiatischer Flusskrebs« vor.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung vom Herrn k. u. k. Oberstlieutenant H. Hartl: »Bestimmung von Polhöhe und Azimuth auf der Sternwarte in Athen«.

Herr Director E. Weiss überreicht ferner eine von ihm ausgeführte Untersuchung über die systematischen Differenzen einiger südlicher Sternkataloge, deren gegenseitiges Verhalten noch nicht näher bekannt war.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei Abhandlungen aus dem chemischen Institute der Universität Graz:

1. »Über Umwandlungen des Cinchonins«, von Dr. Gustav Pum.
2. »Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonidin«, von Dr. Georg Neumann.

Ferner überreicht Herr Prof. Ad. Lieben folgende vier von Prof. Dr. Guido Goldschmiedt eingesendete Abhandlungen aus dem chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag:

1. »Über das Laudanin«, von Guido Goldschmiedt.
2. »Zur Kenntniss der Papaverinsäure«, von G. Goldschmiedt und F. Schranzhofer.

3. »Über das Mekoninmethylphenylketon«, von Franz v. Hemmelmeyr.

4. »Eine neue Synthese der Isoäpfelsäure«, von Dr. Karl Brunner, Privatdocent an der k. k. deutschen Universität.

Herr W. Meyerhoffer überreicht eine Arbeit aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Über ein neues Doppelsalz und seine Existenzbedingungen«.

# Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Trimethyläthylidenmilchsäure

von

**Titus Schindler.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure von mässiger Temperatur suchte C. Glücksmann[1] aus der β-Trimethyläthylidenmilchsäure, die durch Reduction mittelst nascirendem Wasserstoff aus Trimethylbrenztraubensäure, einem Oxydationsproduct des Pinacolins, dargestellt worden war, den bis dahin unbekannten Trimethylacetaldehyd darzustellen. Es gelang demselben auch thatsächlich zu einem Körper zu kommen, dessen Eigenschaften und molekulare Zusammensetzung dem zu erwartenden Aldehyd entsprechen konnten, dessen Oxydationsproduct jedoch anstatt der erwarteten Trimethylessigsäure den erhaltenen Zahlen zufolge Essigsäure, neben Kohlensäure war.

Da es dem genannten Forscher theils an nöthigem Ausgangsmaterial gebrach, theils andere Gründe ihn an der Fortsetzung seiner Untersuchungen hinderten, so habe ich im Einverständniss mit demselben den obigen Körper zum Gegenstande meines Studiums gemacht und will in Kürze die erhaltenen Resultate hier mittheilen.

---

[1] M. 1891, p. 356.

Die Darstellung der β-Timethyläthylidenmilchsäure, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung des zu untersuchenden Körpers bildet, erfolgte genau nach der Vorschrift, die a. a. O. gegeben ist. Es wurden 375 *g* Pinakonhydrat durch verdünnte Schwefelsäure in Pinakolin übergeführt, das so gewonnene Product durch Oxydation mittelst alkalischem Permanganats in Trimethylbrenztraubensäure verwandelt und durch Natriumamalgam letztere zu Trimethyläthylidenmilchsäure reducirt. Bei der weiter folgenden Behandlung der Trimethylmilchsäure mit Schwefelsäure hielt ich mich ebenfalls genau an die Vorschrift Glücksmann's; ich gelangte auch thatsächlich zu einem ölartigen in Wasser ziemlich wenig löslichem Körper von aldehydartigem Geruch, welcher den angegebenen Siedpunkt von 94° C. zeigte; jedoch konnte ich bei der Fractionirung keine Fraction beobachten, die bei höherer Temperatur (wie Glücksmann gefunden hat) siedet, noch zeigte die bei der angegebenen Temperatur siedende Flüssigkeit die Eigenschaft ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, die Farbe der durch $SO_2$ entfärbten Fuchsinlösung zu regeneriren etc. Dieser Mangel an Eigenschaften, die für Aldehyde im allgemeinen so charakteristisch sind, das indifferente Verhalten gegen Alkali, der scheinbar anormale Verlauf der Oxydation, sowie die bedeutende Verschiedenheit des Siedpunktes von dem des inzwischen von Tissier aus Trimethylessigsäurechlorid durch Reduction gewonnenen Productes (S. P. 78°) legten die Vermuthung nahe, dass ein Isomeres des Trimethylacetaldehyds vorliege.

Der fragliche Körper ist auch thatsächlich das isomere Methylisopropylketon, wie aus den nachstehenden Proben ersichtlich ist.

Als specifisches Gewicht wurde für den sorgfältig getrockneten und constant siedenden Körper gefunden für 0° C. 0·823. Wischnegradsky[1] gibt für dieselbe Temperatur 0·822 an.

Ferner ist für das Methylisopropylketon sein Verhalten gegen Kaliumbisulfit charakteristisch. Das Keton gibt erst nach

[1] A. 190, 338.

langem und heftigem Umschütteln mit einer höchst concentrirten Bisulfitlauge einen krystallinischen Niederschlag, der sich hiebei plötzlich bildet. Ich habe bei der Darstellung der Bisulfitverbindung auf das geschilderte Verhalten geachtet und volle Übereinstimmung gefunden. Schliesslich habe ich durch Einwirkung von Hydroxylamin das Ketoxim dargestellt und dafür den angegebenen Siedepunkt von 153° C. gefunden.

Die von Glücksmann beobachteten Aldehydreactionen dürften wohl von einer Verunreinigung (möglicherweise mit Trimethylacetaldehyd) herrühren.

Bei der Einwirkung von 90%iger Schwefelsäure von 50° C. auf Trimethylmilchsäure findet demnach eine interessante Umlagerung statt, so dass aus:

$$\begin{array}{ccccc} & & & & CH_3\ CH_3 \\ & & & & \diagdown\!\diagup \\ C(CH_3)_3 & & C(CH_3)_3 & & CH \\ | & & | & & | \\ CHOH & \text{anstatt} & CH\,O\,H & & CO + CO + H_2O \\ | & & | & & | \\ COOH & & CO\,O\,H & & CH_3 \end{array}$$

Trimethylmilchs. Trimethylacetaldehyd Methylisopropylketon

entsteht.

Es zeigt sich hier eine ähnliche Erscheinung wie bei der Einwirkung von $H_2SO_4$ auf Pinakon, indem

$$\begin{array}{ccc} CH_3 \quad CH_3 & & CH_3 \\ | \qquad\quad | & & | \\ COH-OHC & & CH_3-C-CH_3 \\ | \qquad\quad | & & | \\ CH_3 \quad CH_3 & & CO \\ & & | \\ & & CH_3 \end{array}$$

liefert.

Da der Fall nicht ausgeschlossen schien, dass die Trimethylmilchsäure im Laufe der Operationen, die zu ihrer Darstellung führen, bereits eine Umlagerung durchgemacht habe, so war es nöthig, die Existenz der drei an ein C gebundenen Methylgruppen in derselben nachzuweisen. Zu diesem

Zwecke wurde die Säure der Oxydation unterworfen. 5 *g* wurden mit der erforderlichen Menge Chromsäuregemisch oxydirt. Nach beendeter Einwirkung wurde das Oxydationsgemisch verdünnt und die entstandene flüchtige Säure mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt und gab Krystalle, die den Schmelzpunkt der Trimethylessigsäure, nämlich 35·5° C. zeigten. Ein Theil der Krystalle wurde im Calciumsalz übergeführt, an welchem eine Krystallwasser- und Calciumbestimmung vorgenommen wurde.

1·4450 *g* zwischen Filtrirpapier ausgepressten und trockenen Salzes gaben beim Erhitzen auf 126° C. 0·3179 $H_2O$ = 22%, während sich für $[(CH_3)_3C-COO]_2Ca+4H_2O$ [1] 22 93% berechnen. Beim Glühen des krystallwasserfreien Salzes ergaben 1·1271 *g* 0·2650 *g* CaO.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| CaO | 23·51% | 23·14% |

Die gefundenen Zahlen stimmen auf Trimethylessigsäure.

Demnach enthält die Trimethylmilchsäure die drei Methylgruppen an ein C gebunden und die erwähnte Umlagerung erfolgt thatsächlich erst durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Trimethylmilchsäure.

Ein Versuch, den Trimethylacetaldehyd aus Trimethylmilchsäure durch Einwirkung von Salzsäure zu gewinnen, schlug fehl; weder in der Kälte, noch in der Siedhitze wird Trimethylmilchsäure von Salzsäure angegriffen. In beiden Fällen konnte ich die unveränderte Säure zurückgewinnen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Lieben für die Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit angedeihen liess, meinen besten Dank auszusprechen.

[1] Friedel und Silva, B. 6, S. 826; Butlerow gibt $5H_2O$ an.

# Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonidin

von

**G. Neumann.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

Wie Herr Prof. Dr. Skraup schon seinerzeit[1] mitgetheilt hat, habe ich die Untersuchung der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonidin studirt.

Das verwendete Cinchonidin wurde aus dem käuflichen Sulfat dargestellt. Es erwies sich durch die Weinsäurereaction als reines Cinchonidin. Der Schmelzpunkt der Base lag bei 206°.

### Darstellung von Trihydrojodcinchonidin.

Wurde getrocknetes Cinchonidin $2^1/_2$ Stunden lang mit dem fünffachen Gewicht Jodwasserstoffsäure (S. G. 1·7), welche mit Phosphor entfärbt war, erhitzt, so entstand ein hellgelber fester Körper in einer bernsteingelben Flüssigkeit.

Nachdem die Jodwasserstoffsäure im Vacuum vertrieben worden war, blieb ein gelber, bisweilen orangefarbener Kuchen im Destillationsgefäss. Dieser wurde entweder vorher mit absolutem Alkohol herausgeschwemmt und abgesaugt oder direct durch Kochen mit $50^0/_0$igem Alkohol aufgelöst und filtrirt. In der erkalteten Lösung fanden sich reichlich Krystalle, welche, nochmals umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, bei 138 bis 140° glasig durchsichtig wurden und bei 216° schmolzen und sich gleich darauf zersetzten.

Das so entstandene Product bildet, wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, gelblich weisse Nadeln,

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 431.

welche ziemlich lichtempfindlich sind, dieses aber umso weniger, je reiner sie sind. Bei höherer Temperatur im Trockenkasten wird die Verbindung ebenfalls leicht zersetzt, indem sich das Präparat braun färbt. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation fallen nach einigem Stehen neben der festen krystallisirten Verbindung braunrothe harzige Producte aus, die sich nicht reinigen liessen. Auch beim Eindampfen der verdünnten alkoholischen Mutterlaugen entstehen ähnliche harzige Ausscheidungen.

I. 0·2345 *g* des über Schwefelsäure getrockneten Productes gaben 0·2443 *g* AgJ.

II. 0·2045 *g* lieferten 0·2144 *g* AgJ.

III. 0·1653 *g* trockene Verbindung gaben 0·2057 *g* $CO_2$ und 0·0563 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$ | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| C......... | 33·69 | — | — | 33·94 |
| H........ | 3·68 | — | — | 3·79 |
| J......... | 56·16 | 56·29 | 56·65 | — |

Also war die Verbindung ein Trihydrojodcinchonidin.

Bei Anwendung von weniger Jodwasserstoff oder kürzerem Erhitzen ($^1/_2$—1stündigem) ist die Umwandlung des Cinchonidins nicht vollständig. Bei längerem Erhitzen (7stündigem) entsteht im Wesentlichen dasselbe Additionsproduct, aber neben diesem viel harzige Producte. In einem Falle, wo acht Stunden mit Jodwasserstoffsäure von geringerer Concentration (1·6) erhitzt wurde, schied sich beim Erkalten ein rothes Öl ab, welches über Nacht erstarrte und nach dem Waschen mit absolutem Alkohol eine orangegelbe Masse bildete. Wurde dieser Körper aus 50%igem Alkohol umkrystallisirt, so entstanden Krystalle von der Farbe des Kaliumbichromats. Sie schmolzen bei 220° unter Schwärzung und Gasentwicklung.

I. 0·3330 *g* Substanz gaben 0·2894 *g* AgJ.

II. 0·1590 *g* lieferten 0·1385 AgJ.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$ | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| J........... | 46·15 | 46·95 | 47·12 |

Also scheint die erhaltene Verbindung Dihydrojodcinchonidin zu sein. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Beim 2½stündigen Erwärmen von Cinchonidin mit der 11fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom S. G. 1·96 blieb nach dem Erkalten die Flüssigkeit klar. Nach dem Abdestilliren der Jodwasserstoffsäure im Vacuum hinterblieben Krystalle, die sich identisch mit den früher beschriebenen mit Jodwasserstoffsäure vom S. G. 1·7 erhaltenen erwiesen.

I. 0·2895 *g* Verbindung lieferten 0·2868 *g* AgJ.
II. 0·4163 Substanz gaben 0·4098 *g* AgJ.
III. 0·2849 Verbindung derselben Provenienz entwickelten 0·3341 *g* $CO_2$ und 0·1045 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$ | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| C........ | 33·69 | — | — | 35·49 |
| H........ | 3·68 | — | — | 4·08 |
| J........ | 56·16 | 53·53 | 53·20 | — |

Dieses Product gibt mit Ammoniak zerlegt auch dieselben Umsetzungsproducte wie das mit Jodwasserstoffsäure vom S. G. 1·7 dargestellte.

### Zersetzung von Trihydrojodcinchonidin durch Ammoniak.

Wird die Additionsverbindung mit wenig Alkohol angerührt und ein Molekül alkoholisches Ammoniak hinzugefügt, so löst sich beim Schütteln alles auf und die nahezu entfärbte Lösung scheidet bei längerem Stehen ein feines Krystallpulver ab. Werden zwei Moleküle Ammoniak verwendet, so tritt Krystallisation nahezu augenblicklich ein.

Die auf die erste Art erhaltenen Fällungen sind in vielem heissen Wasser löslich, fallen beim Abkühlen lichtgelb harzig aus und werden beim Reiben mit einem Glasstabe fest und nahezu weiss. Die Substanz schmilzt bei 184° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 221°. Am Lichte färbt sie sich besonders im feuchten Zustande bald dunkelgelb.

0 2852 *g* Verbindung lieferten 0·2045 *g* AgJ oder 38·74% $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$ enthält 46·15% J. Also war die Fällung nicht reines Dihydrojodcinchonidin.

Die durch Anwendung von zwei Molekülen Ammoniak ausgefällte Verbindung ist in Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich und zersetzt sich beim längeren Erwärmen. Direct ausgefällt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet, schmilzt sie bei 166°. In warmen Alkohol rasch gelöst und mit Wasser ausgefällt, verflüssigte sie sich bei derselben Temperatur; ebenso auch wenn sie in 50°/₀igem Weingeist unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt wurde.

I. 0·1639 *g* verbrannten zu 0·3215 *g* $CO_2$ und 0·0837 *g* $H_2O$.
II. 0·2340 Substanz von der zweiten Darstellung lieferten 0·1310 *g* AgJ.
III. 0·2269 derselben Substanz gaben 0·4206 *g* $CO_2$ und 0·1128 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)$ | Gefunden I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C......... | 54·03 | 53·80 | — | 51·31 |
| H ........ | 5·45 | 5·69 | — | 5·55 |
| J......... | 30·09 | — | 30·24 | — |

Das direct erhaltene Additionsproduct aus Cinchonidin und Jodwasserstoffsäure ist demnach das zweifach jodwasserstoffsaure Salz eines Hydrojodcinchonidins, aus welchem beim vorsichtigen Zerlegen mit Ammoniak das einfach jodwasserstoffsaure Salz abgeschieden wird.

Bei einigen Versuchen war der Verlauf indess etwas anders. Nach Zusatz von zwei Molekülen Ammoniak war dann auch nach längerem Stehen wenig ausgefallen und aus der alkoholischen Lösung schieden sich nach Zusatz von Wasser harzige Fällungen aus, die allmählig erstarrten.

I. 0·2845 *g* im Vacuum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss getrocknete Substanz gaben 0·2371 *g* AgJ.
II. 0·2216 *g* verbrannten zu 0·3340 *g* $CO_2$ und 0·0923 *g* $H_2O$.

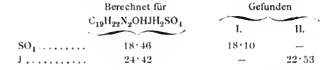
| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$ | Gefunden I. | II. |
|---|---|---|---|
| C........... | 41·47 | 41·11 | — |
| H .......... | 4·36 | — | 4·63 |
| J........... | 46·15 | — | 44·98 |

Es ist also trotz des Überschusses von Ammoniak bloss ein Molekül JH abgespalten worden und es entstand Dihydrojodcinchonidin.

Hydrojodcinchonidinsulfat: Wurden 3*g* Hydrojodcinchonidin mit der für ein normales Salz berechneten Menge, d. h. 6·3 *cm*³ 1·1 fach normal Schwefelsäure behandelt, so wurde anfangs die Mischung klar, bald aber breiähnlich Die abgesaugte und mit absolutem Alkohol gewaschene Menge löste sich nur schwierig in 96⁰/₀igem Alkohol und schied beim Verdunsten auch im Vacuum über Schwefelsäure ein Harz aus.

Zur Darstellung des Hydrosulfats wurden 3*g* Base mit 12·6 *cm*³ 1·1 fach normal Schwefelsäure gemischt. Es schied sich nach kurzer Einwirkung ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Absaugen, Waschen mit absolutem Alkohol und Lösen in 25⁰/₀ igem Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure in weissen Blättchen krystallisirte.

I. 0·3302 *g* Salz lieferten 0·1454 *g* $BaSO_4$.
II. 0·2583 Salz gaben 0·1079 *g* AgJ.



| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHJH_2SO_4$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| $SO_4$ ........ | 18·46 | 18·10 | — |
| J .......... | 24·42 | — | 22·53 |

Also war das Salz Hydrojodcinchonidinhydrosulfat.

Auch aus dem Hydrojodcinchonidinjodhydrat bildete sich beim Vermischen mit der 1 Mol. entsprechenden Menge von dreifach normal Schwefelsäure, eine weisse krystallinische Verbindung. Sie wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und aus 25⁰/₀igem Alkohol umkrystallisirt. Die anfänglich weissen Krystallnadeln zersetzten sich leicht im Exsiccator, auch bei Lichtabschluss. Von der analytischen Untersuchung wurde daher Abstand genommen.

## Zersetzung von Hydrojodcinchonidin durch alkoholisches Kali.

11 *g* Hydrojodcinchonidin wurden vier Stunden lang mit 22 *g* Kaliumhydroxyd im 200 *g* 97⁰/₀igem Alkohol im Kolben am Rückflusskühler gekocht. Eine Probe mit Wasser gefällt,

gab dann feine Flocken, welche sich als jodfrei erwiesen. Nunmehr wurde der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rest in viel Wasser gegossen. Das nach einigem Stehen Ausgeschiedene wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Äther extrahirte aus dem trockenen Körper nur minimale Mengen einer lange Zeit harzig bleibenden Substanz.

Der in Äther nicht lösliche Theil wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Da die Substanz in 50%igem Alkohol fast unlöslich, in absolutem aber leicht löslich war, wurde 90%iger zum Umkrystallisiren gewählt. Der Schmelzpunkt der Substanz war anfänglich 238° und stieg nach und nach bis 244°. Erst kurz vor dem Schmelzen tritt schwache Färbung ein, die geschmolzene Substanz ist im Capillarrohre durchsichtig.

Unter dem Mikroskop zeigten sich breite Tafeln, welche andere Formen haben als unter denselben Umständen umkrystallisirtes Cinchonidin.

Das neutrale Nitrat, Sulfat und Chlorhydrat konnte weder aus Wasser noch aus Alkohol krystallisirt erhalten werden. Die Auflösung der Base in 90%igem Alkohol wurde aber durch concentrirte alkoholische Pikrinsäure gefällt. Das ausgeschiedene Pikrat sah unter dem Mikroskop wie sternförmig gruppirte Federn aus.

Um festzustellen, ob die Base mit dem Schmelzpunkt 244° einheitlich ist, wurde das Pikrat in grösserer Menge dargestellt und durch Alkohol in zahlreiche Fractionen gespalten und aus diesen die Basen durch Kochen mit Natronlauge wiedergewonnen. Die gereinigten Pikrate wurden durchwegs bei 181° glasig und schmolzen vollständig bei 204°, die Basen zwischen 241—244°. Die Pikrate waren unter dem Mikroskop alle gleich; aber unähnlich dem Cinchonidinpikrat, welches feine von einem Punkt ausgehende Nadeln bildet, die bei 193° schmelzen. Demnach liegt eine neue Base vor, welche ich zum Unterschied von dem bisher bekannten isomeren Cinchonidin β-Cinchonidin nenne.

I. 0·3014 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·8500 *g* Kohlensäure und 0·2020 *g* Wasser.

II. 0·3107 *g* Base einer anderen Darstellung lieferten 0·8850 *g* $CO_2$ und 0·2175 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C........... | 77·51 | 77·24 | 77·68 |
| H .......... | 7·50 | 7·46 | 7·77 |

Nachdem auch der in Äther lösliche Theil von der Darstellung des β-Cinchonidins durch Überführung in das Pikrat und Wiederausscheiden der Base gereinigt worden war, erwies sich dasselbe gleichfalls als β-Cinchonidin.

β-Cinchonidinoxalat: Wurde β-Cinchonidin mit so viel absolutem Alkohol erhitzt, dass noch ein kleiner Theil der Base ungelöst blieb, und dann die dem neutralen Salz entsprechende Menge Oxalsäure hinzugefügt, so löste sich das entstandene Oxalat vollkommen auf, schied aber beim Erkalten Krystalle aus. Diese wurden aus Wasser umkrystallisirt, an der Luft und dann im Exsiccator getrocknet.

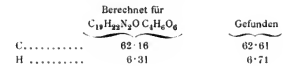
Die Verbindung zeigte sich unter dem Mikroskop als farblose Nadeln, welche an dem einen Ende spitz zulaufen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 118°, der Zersetzungspunkt bei 151°.

0·2105 *g* Salz gaben 0·5340 *g* $CO_2$ und 0·1100 *g* $H_2O$.

| | Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2C_2O_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C. ......... | 70·79 | 69·19 |
| H .......... | 6·79 | 5·82 |

β-Cinchonidintartrat: Die Base wurde mit so viel verdünnter Schwefelsäure verrieben, dass nach 24stündigem Stehen ein Theil ungelöst blieb und die Lösung neutral reagirte. Die filtrirte Flüssigkeit, mit einer concentrirten Natriumtartratlösung versetzt, schied weisse ölige Massen aus. Diese wurden fest, sobald sie mit Wasser angerührt wurden. In kochendem Wasser, das nur wenig aufnimmt, löste sich die Verbindung grösstentheils auf und aus dem Filtrat fielen beim Erkalten glänzende Krystalle aus, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Der Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt der Verbindung lag bei 218°.

0·2530 *g* Salz gaben 0·5808 *g* $CO_2$ und 0·1525 *g* $H_2O$.



| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O\,C_4H_6O_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 62·16 | 62·61 |
| H.......... | 6·31 | 6·71 |

Die Analysen stimmen also für das saure Salz, während nach der Darstellung das neutrale zu erwarten war.

β-Cinchonidinchloroplatinat: Fällt man die salzsaure Lösung des β-Cinchonidins mit Platinchlorid, so scheidet sich ein hellgelbrothes Krystallpulver aus, das in heisser Salzsäure sich löst und dann wieder ausfällt. In zwei unter gleichen Verhältnissen vorgenommenen Darstellungen zeigte die Substanz bei sonst gleichen Eigenschaften verschiedene Zusammensetzung, nämlich einmal die der neutralen, das anderemal der sauren Doppelverbindung.

I. 0·4806 *g* Salz gaben 0·1304 *g* Platin oder 27·15%. $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2PtCl_4$ verlangt 27·60% Metall.

II. 0·3796 *g* Salz hinterliessen 0·0758 *g* Platin oder 19·97%. $(C_{19}H_{22}N_2OHCl)_2PtCl_4$ enthält 19·46% Pt.

**Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf β-Cinchonidin.**

Aus β-Cinchonidin wurde genau so, wie es zu Anfang dieser Arbeit beschrieben ist, das Trijodadditionsproduct mit Jodwasserstoffsäure (S. G. 1·7) dargestellt. Das erhaltene Product sieht vollständig dem gleich, das aus dem Cinchonidin entstanden war; beide schmelzen und zersetzen sich bei 216°.

Je 2 *g* der Additionsproducte aus Cinchonidin und β-Cinchonidin wurden 40 *cm*³ 50%igem Alkohol durch Erwärmen gelöst und sich selbst überlassen, indem von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde. Nach vierzig Stunden wurden beide Lösungen bei 10° durch kleine trockene Faltenfilter gegossen und je 30 *cm*³ des Filtrats untersucht.

Bei α-Cinchonidin wurden durch Silbernitrat 0·6011 *g* Silberjodid ausgeschieden, bei β-Cinchonidin 0·6199 *g*, also waren bei 10° in 30 *cm*³ 50%igem Alkohol gelöst 0·5862 *g* Trihydrojodverbindung aus α-Cinchonidin und 0·5914 *g* aus β-Cinchonidin.

Das Additionsproduct aus β-Cinchonidin gab, mit zwei Molekülen alkoholischem Ammoniak zersetzt, eine jodhaltige

Base, die den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften mit dem schon beschriebenen Hydrojodcinchonidin gemein hat. Obzwar diese Thatsachen für die Identität der aus Cinchonidin und β-Cinchonidin entstehenden Additionsproducte sprechen, kann nach den Erfahrungen, die Pum beim Cinchonin gemacht hat diese nicht sicher behauptet werden, solange nicht festgestellt wird, ob das des β-Cinchonins dieselben jodfreien Basen liefert, wie das des Cinchonidins.

**Zersetzung des Trihydrojodcinchonidins mit Silbernitrat.**

Es wurden 38 *g* Trihydrojodcinchonidin in 50%igem Alkohol nach und nach mit einer concentrirten Auflösung von etwas mehr Silbernitrat versetzt, als zur vollständigen Zersetzung nothwendig sind, nämlich mit 30 *g* in gleichviel heissem Wasser gelöst, und solange erwärmt, bis etwas von der abfiltrirten alkoholischen Lösung nicht mehr mit Silbernitrat und Salpetersäure eine Jodreaction gab. Der Überschuss des Silbers wurde aus der warmen Lösung mit concentrirter Kochsalzlösung ausgefällt. Alsdann wurde filtrirt, das Silbersalz mit 50%igem Alkohol gewaschen und die grösste Menge des Alkohols abdestillirt.

Aus dieser Lösung fiel mit Natriumcarbonat anfänglich eine gelblich schleimige, später weisse flockige Base, welche beim Anreiben mit Wasser vollständig fest wurde. Sie wurde solange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr Chlorreaction zeigte und dann aus 97%igem Alkohol umkrystallisirt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte die Base den nicht weiter veränderlichen Schmelzpunkt 238°. Aus den concentrirten Mutterlaugen schieden sich spurenweise gefärbte Krystallisationen aus, deren Schmelzpunkt niedriger, aber höher als der des Cinchonidins lag.

0·2223 *g* Base lieferte 0·6287 *g* Kohlensäure und 0·1566 Wasser.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 77·52 | 77·13 |
| H | 7·48 | 7·82 |

Der Schmelzpunkt liegt nur um 6° niedriger, als der des β-Cinchonidins und es war um so mehr denkbar, dass bloss

unreines β-Cinchonidin vorlag, als auch die mit Silbernitrat gewonnene Base kein krystallisirtes neutrales Nitrat, Sulfat und Chlorhydrat bildete. Die Löslichkeitsbestimmung zeigte jedoch einen nennenswerthen Unterschied, denn 20 *cm*³ einer bei 14° gesättigten Auflösung von β-Cinchonidin in absolutem Alkohol hinterliessen 0·0338 *g* Trockenrückstand (115°), 20 *cm*³ einer bei 14° gesättigten Auflösung der mit Silbernitrat erhaltenen Verbindung hinterliessen 0·0446 *g*.

Das aus alkoholischer Lösung mit Pikrinsäurelösung gefällte Pikrat der neuen Base blieb beim Erwärmen häufig längere Zeit ölig, wurde aber leicht durch Reiben mit dem Glasstab fest. Nach dem Umkrystallisiren bildete es kleine sehr feine Nädelchen und schmolz bei 203—204°, also auch so wie das β-Cinchonidinpikrat. Wurde dieses neue Pikrat mit Ammoniak erwärmt, mit Wasser bis zur Entfärbung gewaschen und aus 97%igem Alkohol umkrystallisirt, so schmolz die Base wieder bei 238°.

Bei der vergleichenden Löslichkeitsbestimmung der Pikrate dieser Base mit denen von α- und β-Cinchonidin, welche in gleicher Weise dargestellt wurden, ergab sich, dass in 100 *cm*³ absolutem Alkohol von 15·5° löslich waren: 0·0642 *g* α-Cinchonidinpikrat 0·1741 *g* β-Cinchonidinpikrat und 0·2210 *g* Pikrat der neuen Base. Ich habe auch das Drehungsvermögen der Basen in einer ½%igen alkoholischen Lösung (Alkohol vom S. G. 0·79435) verglichen. Die S. G. der beiden Lösungen waren bei 20° vom β-Cinchonidin 0·7963 und von der neuen Base 0·7967. Beide Basen sind linksdrehend, zwar dreht im 2 *dc*-Rohr im Lippich-schen Apparat β-Cinchonidin um 1° 21·96′, $(\alpha)_D = 171·5$ und die neue Base um 1° 18·75′, $(\alpha)_D = 164·6$.

Die neue Base unterscheidet sich vom β-Cinchonidin noch durch die verschiedene Krystallisationsfähigkeit analog zusammengesetzter Salze. β-Cinchonidin bildet mit Oxalsäure und mit Weinsäure krystallisirte Oxalate, Tartrate und Hydrotartrate, die durch Mischen gewogener Mengen Base und Säure in alkoholischer Lösung entstanden und beim allmäligen Verdunsten krystallinisch ausfallen. Der Hydrooxalat krystallisirt nicht. Die neue Base bildet unter denselben Bedingungen nur ein krystallisirtes Hydrotartrat. Dieses gab aber nur annähernd stimmende Resultate.

0·2107 $g$ Base gaben 0·4614 $g$ $CO_2$ und 0·1260 $g$ $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O\ C_4H_6O_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C.......... | 62·16 | 59·72 |
| H .......... | 6·31 | 6·33 |

Von einer neuen Darstellung des Hydrotartrats wurden die zuerst ausfallenden Krystalle, dann diejenigen, welche sich beim Eindampfen der Laugen auf die Hälfte bilden und schliesslich die letzten Mutterlaugen mit Natronlauge zersetzt. Die drei ausgeschiedenen Basen, mit Wasser vollständig ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei 238°. Sie wurden beim Erwärmen auf circa 220° braun und in der Nähe des Schmelzpunktes fast schwarz, eine Erscheinung, die β-Cinchonidin nicht zeigt.

Nachdem die angeführten Beobachtungen dafür sprechen, dass die mit Silbernitrat entstandene Base einheitlich ist und constante Unterschiede zwischen ihr, dem gewöhnlichen Cinchonidin und der β-Base bestehen, scheint es mir sicher, dass ein eigenthümliches Umwandlungsproduct des Cinchonidins vorliegt, das γ-Cinchonidin heissen soll.

γ-Cinchonidinchloroplatinat: Es gibt zwei Chloroplatinate, nämlich ein neutrales und ein saures Salz. Beide entstehen beim Fällen der in Salzsäure gelösten Basen mit Platinchlorid. Sie lassen sich beide aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren. Das saure Salz scheidet sich warzenförmig aus, das neutrale pulverig.

Das saure Salz hinterliess beim Glühen 27·17% Platin.
$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2PtCl_4$ enthält 27·60% Platin.
Das neutrale Salz gab beim Verbrennen 20·23% Platin.
$(C_{19}H_{22}N_2O\,HCl)_2PtCl_4$ enthält 19·46% Pt.

**Zersetzung des Trihydrojodcinchonidins mit Wasser.**

Wurden circa 5 $g$ Trihydrojodcinchonidin mit ungefähr 100 $cm^3$ Wasser destillirt, so zeigten die Destillate mit ammoniakalischer Silberlösung Aldehydreaction. Diese Reaction war in den letzten Destillaten bei weitem stärker als im Vorlauf. Aus der im Kolben bleibenden Lösung schieden sich beim Erkalten gelbe Krystalle aus.

In kurzer Zusammenfassung ergibt sich das Resultat, dass das Cinchonidin ein Molekül Jodwasserstoffsäure additionell aufnimmt. Wird dieses wiederum abgespalten, so entsteht eigenthümlicherweise nicht wieder Cinchonidin, sondern eine mit demselben isomere Base. Und je nachdem Ätzkali oder Silbernitrat einwirkt, ist das Abspaltungsproduct wiederum verschieden. Die letztangeführte Thatsache steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen die im hiesigen Institute Herr Pum beim Cinchonin gemacht hat.

---

# Über das Mekoninmethylphenylketon

von

**Franz v. Hemmelmayr.**

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Opiansäure prüfte Prof. Goldschmiedt auch das Verhalten derselben gegen einige Ketone bei Gegenwart sehr verdünnter Alkalien.[1] Es ergab sich, dass die Opiansäure auch in diesem Falle nicht als Aldehydosäure, sondern nach Art eines Lactones reagirt, wie dies in anderen Fällen schon von Liebermann, Goldschmiedt und Wegscheider beobachtet worden ist.

Die Ketone, welche bei der Condensation der Opiansäure mit Aceton und Acetophenon entstanden, zeigten die Abwesenheit von doppelten Bindungen, während solche entstehen mussten, wenn die Condensation wie bei einer wahren Aldehydosäure stattgefunden hätte.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich diese von ihm dargestellten Ketone einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, und berichte zunächst über die aus Opiansäure und Acetophenon entstehende Verbindung, der die Formel:

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 474

```
         CH        H                       CH
   HC  //  \  C—C—CH₂—CO—C  //  \  CH
       |    ||       >O           |      |
H₃CO.C |     C.CO           HC   \\     CH
        \\  /                       \\  /
       C.OCH₃                        CH
```

zukommt, und welche daher im Anschluss an die von Liebermann[1] gebrauchte Bezeichnungsweise »Mekoninmethylphenylketon« genannt werden könnte.

**Einwirkung verdünnter Kalilauge in der Siedehitze auf Mekoninmethylphenylketon.**

Wird das Keton mit verdünnten Laugen mässig erwärmt, so löst es sich langsam auf, die Lösung färbt sich gleichzeitig gelb und der Geruch nach Acetophenon wird sofort bemerkbar.

Um die Zersetzungsproducte näher kennen zu lernen, wurden 2 *g* des Ketons mit 5%, Kalilauge einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, und die so erhaltene kalische Lösung mit Wasserdampf destillirt. Hiebei ging ein farbloses, intensiv nach Acetophenon riechendes Öl über, welches von der wässrigen Lösung abgehoben, mit Phenylhydrazin und Essigsäure versetzt, und unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen gelassen wurde.

Bald schieden sich Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, fast farblosen Blättern erhalten werden konnten.

Der Schmelzpunkt derselben lag bei 104° C., bei welcher Temperatur das Hydrazon des Acetophenons nach E. Fischer[2] schmilzt. Die möglichst vollständig von Acetophenon befreite Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, und hierauf mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein krystallinischer Rückstand, der in kochendem Wasser gelöst und durch Filtration von geringem schmierigen Rückstande getrennt wurde.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XIX, 2290.
[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XVII, 576.

Beim Erkalten der wässrigen Lösung schieden sich nadelförmige Krystalle aus, die noch durch etwas anhaftende schmierige Substanz verunreinigt waren.

Nachdem dieselben durch Umkrystallisiren möglichst gereinigt worden waren, verflüssigten sie sich bei 140°, was mit dem Schmelzpunkt der Opiansäure in genügender Übereinstimmung ist.

Beim Kochen der Krystalle mit Alkohol verändern sie sich und gehen in eine bei 91° schmelzende Substanz über, welche der Ψ-Äthylester der Opiansäure ist, wie aus der Übereinstimmung des Schmelzpunktes [1] und dem Verhalten zu Cyankalium in absolut alkoholischer Lösung [2] hervorgeht.

Auch die Analyse der bei 140° schmelzenden Krystalle führte zu den der Opiansäure zukommenden Procentzahlen.

0·2273 *g* Substanz gaben 0·4733 *g* Kohlensäure und 0·0962 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| Gefunden | | Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$ | |
|---|---|---|---|
| C | 56·79 | C | 57·14 |
| H | 4·70 | H | 4·76 |

Das Mekoninmethylphenylketon zerfällt demnach bei der Einwirkung von Alkalien in höherer Temperatur in die Componenten, aus denen es durch den condensirenden Einfluss desselben Reagens in grösserer Verdünnung bei niederer Temperatur entstanden ist, nämlich in Opiansäure und Acetophenon.

Die Erklärung dieses Processes macht keine Schwierigkeiten. Wie bereits Goldschmiedt festgestellt hat, wird das Mekoninmethylphenylketon selbst durch concentrirte Kalilauge in der Kälte erst nach längerem Stehen gelöst.

Die Einwirkung in der Hitze erfolgt jedenfalls im Sinne nachstehender Gleichung:

---

[1] Anderson, Annalen der Chemie und Pharm., 86, 193.

[2] Goldschmiedt und Egger, Annalen der Chemie und Pharm., 86, XII, 61.

$$(O.CH_3)_2.C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CH-CH_2.CO.C_6H_5\\ \phantom{C}\rangle O\\ C=O\end{array}\right. + KOH =$$

$$= (O.CH_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CH-CH_2.CO.C_6H_5\\ \quad\diagdown OH\\ COOK\end{array}\right.$$

Der entstehende Körper dürfte aber sofort Wasser abspalten, so dass daraus das Kalisalz einer Verbindung vorübergehend entstehen würde, welches bei der Condensation von Opiansäure mit Acetophenon durch Kalilauge zu erwarten wäre, falls erstere als Aldehydosäure reagiren würde, nach der Gleichung:

$$(O.CH_3)_2.C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}H\\ OH\end{array}\right. \quad CH_2.CO.C_6H_5\\ COOK\end{array}\right. =$$

$$= (O.CH_3)_2.C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CH = CH.CO.C_6H_5\\ COOK\end{array}\right.$$

Dieser Körper zerfällt aber bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge bei höherer Temperatur in seine Componenten.

An dem Benzylidenacetophenon:

$$C_6H_5-CH = CH-CO-C_6H_5$$

Claisen's[1] habe ich die analoge Spaltung durch Kalilauge in Benzaldehyd und Acetophenon durch einen besonderen Versuch auch nachweisen können, wodurch die hier entwickelte Auffassung eine gewichtige Stütze erhält.

### Mekoninmethylphenylhydrazon.

Um dasselbe zu erhalten, wurden 2 *g* Mekoninmethylphenylketon mit der berechneten Menge freien Phenylhydrazins im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XIV, 2461.

Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt in heissem Alkohol gelöst und diese Lösung im Vacuum verdunsten gelassen.

Bald begann Krystallisation, jedoch waren die Krystalle nicht homogen, sondern ein Gemisch von Hydrazon und unverändertem Keton.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden die beiden Körper getrennt und das Hydrazon schliesslich in Form feiner, zu kugeligen Drusen vereinigten, fast farblosen Nadeln erhalten.

Der Schmelzpunkt lag bei 143—144°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0·3045 *g* Substanz ergaben 21·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 742 *mm* und 23° C.

Daher in 100 Theilen:

| Gefunden | | Berechnet für $C_{24}H_{22}O_4N_2$ | |
|---|---|---|---|
| N....... | 7·76 | N........ | 6·96 |

Das Hydrazon ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in heissem Alkohol, etwas weniger in kaltem.

### Mekoninmethylphenyldihydrazon.

Nach den Untersuchungen von Victor Meyer und Münchmeyer[1] sind auch die Lactone befähigt, sich unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin zu Hydrazonen zu vereinigen.

Da das Mekoninmethylphenylketon nach der früher entwickelten Auffassung ein Lacton ist, so war zu erwarten, dass dasselbe auch mit zwei Molekülen Phenylhydrazin reagiren werde, nach der Gleichung:

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XIX, 1706.

$$(O.CH_3)_2.C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CH-CH_2.CO.C_6H_5\\ \quad\rangle O\\ C=O\end{array}\right. + 2.C_6H_5.HN-NH_2 =$$

$$= (O.CH_3)_2.C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CH-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle NH.C_6H_5}{|}}{\underset{\displaystyle N}{\overset{}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5\\ \quad\rangle O\\ \underset{\underset{\displaystyle NH.C_6H_5}{|}}{\underset{\displaystyle N}{\underset{|}{C}}}\end{array}\right. + 2H_2O$$

Um zu demselben zu gelangen, wurden folgende Versuche gemacht:

1. 5 *g* Keton wurden mit der berechneten Menge freien Phenylhydrazin und Essigsäure in alkoholischer Lösung mehrere Tage am Wasserbade erhitzt.

Beim Eingiessen der Lösung in Wasser trat Trübung ein und die Kolbenwände überzogen sich beim Umschütteln mit einem braunen Harze, das auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Aus dem Filtrate vom Harze jedoch schied sich nach längerem Stehen ein Niederschlag ab, der aus Alkohol in glänzenden, farblosen Blättchen, vom Schmelzpunkte 173°, krystallisirte.

Auch aus der Flüssigkeit konnte durch Eindampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol noch etwas desselben Körpers erhalten werden.

Eine Stickstoffbestimmung gab 10·45% Stickstoff, während das Mekoninmethylphenyldihydrazon 11·38% erfordert.

Offenbar lag hier ein Gemisch beider Hydrazone vor, da die Bildung eines Säurehydrazides ohne Wasseraustritt, wo das Phenylhydrazin also bloss als Base fungirt, bei der Gegenwart von grösseren Mengen Essigsäure zum mindesten höchst unwahrscheinlich ist, trotzdem der Stickstoffgehalt ziemlich auf dasselbe stimmen würde.

Da die Ausbeute eine sehr schlechte war und eine Trennung der beiden Hydrazone oftmaliges Umkrystallisiren, also abermals Substanzverlust im Gefolge gehabt hätte, so versuchte ich auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen.

2. 4 *g* Keton wurden mit überschüssigem freien Phenylhydrazin drei Stunden im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt.

Das Einhalten dieser Temperatur bedingt wesentlich die Ausbeute, da bei höherer leicht Schmieren entstehen, während bei niedrigerer Temperatur viel unveränderte Substanz zurückbleibt.

Auch habe ich beobachtet, dass bei kürzerer Dauer der Einwirkung, also beispielsweise bei einstündigem Erhitzen, bessere Ausbeuten erzielt wurden, als bei längerem.

Im günstigsten Falle erhielt ich 40% der Theorie.

Der Rohrinhalt wurde mehreremale mit Alkohol ausgekocht und die so erhaltene Lösung erkalten gelassen.

Bald schieden sich schöne, fast schwefelgelbe Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus starkem Alkohol gereinigt wurden.

Der Schmelzpunkt konnte aber trotzdem nicht besonders scharf erhalten werden, da bereits bei 176° ein Sintern eintrat, während erst bei circa 187° alles geschmolzen war.

Hiebei konnte das Auftreten kleiner Gasbläschen, sowie Dunkelfärbung der Substanz beobachtet werden.

Vermuthlich tritt also beim Schmelzen Zersetzung ein.

Da bei mehreren Darstellungen und trotz wiederholten Umkrystallisirens stets dieselbe Erscheinung eintrat, ist eine Verunreinigung der Substanz wohl nicht anzunehmen.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0·2462 *g* Substanz gaben 0·6594 *g* Kohlensäure und 0·1238 *g* Wasser.

II. 0·4728 *g* Substanz gaben 50 $cm^3$ feuchten Stickstoff bei 19° und 737 *mm*.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{30}H_{28}O_3N_4$ |
| C | 72·89 | — | 73·17 |
| H | 5·57 | — | 5·69 |
| N | — | 11·77 | 11·38 |

In Wasser ist der Körper unlöslich, schwer löslich in Alkohol, selbst in heissem, ebenso in Äther.

Von Alkalien und deren Carbonaten wird er nicht verändert, was wohl der Fall sein müsste, wenn ein Hydrazid vorläge.

Es ist also in der That ein Dihydrazon im Sinne der vorher erwähnten Gleichung entstanden, und hiemit ein weiterer Beweis für die Lactonformel erbracht.

Dasselbe krystallisirt in schön ausgebildeten schwefelgelben Säulen, die meist zu kugeligen Drusen vereinigt sind, so dass die Krystalle das Aussehen von Körnern erhalten.

### Oxime des Mekoninmethylphenylketons.

Nachdem ein Arbeiten in alkalischer Lösung wegen der durch Alkalien bewirkten Zersetzung des Ketons ausgeschlossen schien, musste ich auf die gewöhnliche Methode zur Darstellung von Oximen verzichten.

Ich versuchte zunächst durch directes Erhitzen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin zum Ziele zu gelangen.

Bei 190° trat zwar heftige Reaction ein, es entwichen Ströme von Chlorwasserstoff, allein der Rückstand enthielt im Wesentlichen unverändertes Keton, wie durch Bestimmung des Schmelzpunktes dargethan wurde.

Mittlerweile war Lobry de Bruyn's[1] Arbeit über das freie Hydroxylamin erschienen, in welcher derselbe zeigt, dass dasselbe kein so leicht zersetzlicher Körper sei, wie man bisher anzunehmen geneigt war.

Ich stellte daher nach seiner Angabe eine methylalkoholische Lösung freien Hydroxylamins dar, die ich zu den folgenden Versuchen verwendete.

2*g* Keton wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge freien Hydroxylamins im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Auch hier ist auf das Einhalten der Temperatur nach Thunlichkeit zu sehen, da die ohnehin schlechte Ausbeute wesentlich davon abhängt.

[1] Rec. trav. chim., X, 100—112.

Der Inhalt wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, bis sich die anfangs entstandene milchige Trübung zum grossen Theile wieder gelöst hatte.

Beim Erkalten bildete sich ein Niederschlag, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkte 129° krystallisirte.

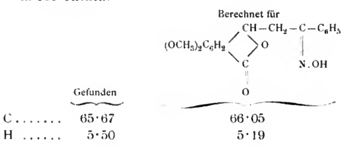
Es war somit unveränderte Substanz.

Aus dem Filtrate von diesem Niederschlage schied sich nach längerem Stehen noch etwas aus, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 146° C. schmolz.

Eine Analyse ergab:

0·228 *g* Substanz gaben 0·5490 *g* Kohlensäure und 0·1130 *g* Wasser.

In 100 Theilen:




| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| C ....... | 65·67 | 66·05 |
| H ...... | 5·50 | 5·19 |

Diese Substanz vom Schmelzpunkte 146° ist sehr schwierig zu erhalten, da beim Umkrystallisiren Erhöhung des Schmelzpunktes eintritt und auch schon bei der Herstellung gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet werden müssen.

Meistens bekommt man Substanzen von höherem Schmelzpunkte.

Setzt man das Umkrystallisiren bis zur Constanz des Schmelzpunktes fort, so liegt derselbe schliesslich bei 198° bis 199°.

Wenn man von vorneherein auf das niedriger schmelzende Oxim verzichtet, gelangt man rascher zum Ziele, wenn man den Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt, und dann solange concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist.

Von ungelöst bleibendem Öle[1] wird abfiltrirt und erkalten gelassen.

Man erhält so ein Product, das schon bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 198° schmilzt.

Eine Stickstoffbestimmung in diesem bei 198° schmelzenden Körper gab:

0·4299 *g* Substanz gaben 18 $cm^3$ Stickstoff bei 21° und 750 *mm*

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für ($C_{18}H_{17}O_5N$) |
|---|---|---|
| N ........ | 4·70 | 4·28 |

Es liegen also offenbar stereoisomere Oxime vor, wie dies die Theorie auch erwarten lässt. Der Übergang der Oxime in einander ist hier sehr leicht zu bewerkstelligen, es genügt einfaches Umkrystallisiren.

Beide Oxime krystallisiren in weissen Nadeln und sind in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Besonders schön erhielt ich das hochschmelzende Oxim beim langsamen Eindunsten der letzten Mutterlauge.

Die Krystalle waren zwar gefärbt, unterschieden sich aber im Schmelzpunkte sehr wenig von den angeführten farblosen.

Eine Analyse derselben wurde aus Mangel an Material nicht vorgenommen, doch ist es von vorneherein nicht gut möglich, dass die durch Umkrystallisiren einer analysirten Substanz erhaltenen Krystalle etwas anderes seien als diese, wenn der Schmelzpunkt so nahe übereinstimmt wie hier.

Herr Prof. Becke, welcher die grosse Liebenswürdigkeit hatte, die krystallographische Bestimmung derselben durchzuführen, theilte über das Resultat derselben Folgendes mit:

»Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $\alpha = 101°2$, $\beta = 75°4$, $\gamma = 81°57$.

$$a : b : c = 0·632 : 1 : 0·684.$$

---

[1] Dasselbe erstarrt beim Erkalten und krystallisirt dann aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkte 129°, ist also unverändertes Keton, das man so theilweise zurückgewinnt.

Beobachtete Formen:

(100).(010).(001).(1$\bar{1}$0).(011).(201).(302).

Die Krystalle sind tafelförmig nach (100) oder säulenförmig durch Vorwalten von (100) und (010). Diese beiden Flächen sind stets stark gekrümmt, (010) oft auf der einen Fläche glänzend, auf der anderen matt.[1] Die Säulen sind oben durch (001) und (011) abgestumpft.

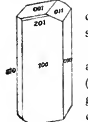


Fig. 1.

Diese beiden Flächen sind an den vorliegenden Krystallen stets matt und geben nur bei streifender Incidenz Reflexe.

Die Flächen von (1$\bar{1}$0), (201), (302) treten als schmale Kantenabstumpfungen auf, (201) und (302) verfliessen meist zu einer cylindrisch gekrümmten, aber stark glänzenden Fläche, die den Eindruck einer Prärosionsfläche macht.

Die Krystalle waren zu Messungen wegen starker Krümmung der Flächen wenig geeignet. Die aus fünf Grundwerthen berechneten Elemente können daher nur als Annäherung gelten.

| | gemessen | berechnet |
|---|---|---|
| 100.010 | 84°24'* | — |
| 100.1$\bar{1}$0 | 33 28 * | — |
| 100.201 | 22 16 | 22°19' |
| 100.302 | 27 42 | 27 57 |
| 010.001 | 99 24 * | — |
| 011.001 | 36 33 * | — |
| 100.001 | 76 53 * | — |
| 100.011 | 75 10* | 74°43' |

Physikalische Eigenschaften. Die Krystalle sind sehr spröd; beim Zerdrücken zwischen Glasplatten erhält man leicht Spaltblättchen nach (010); andere querlaufende Trennungen zeigen keine Regelmässigkeit.

[1] Von 14 Krystallen, die daraufhin untersucht wurden, zeigen zehn (010) glänzend, 0$\bar{1}$0 matt; drei waren unentschieden, einer hatte 010 matt 0$\bar{1}$0 glänzend. Wäre die Erscheinung gesetzmässig, so würde trikline Hemiëdrie vorliegen. Das vorliegende Material gestattet keine Entscheidung.

Die Krystalle sind röthlichgelb, ähnlich der Farbe des Kaliumbichromates. Im polarisirten Licht sieht man auf (100) und (010) schiefe Auslöschung. Am richtig aufgestellten Krystall bildet die der grösseren Elasticitätsaxe entsprechende Auslöschungsrichtung auf der vorderen Fläche 100 mit der Verticalaxe einen Winkel von $+10°$ (im Sinne des Uhrzeigers). Die Farbe des entsprechenden Strahles ist grünlichgelb. Der anderen Schwingungsrichtung entspricht ein dunkel-röthlichgelber Farbenton. Auf (100) liegend, sind die Krystalle somit deutlich pleochroitisch.

Auf der rechten Längsfläche 010 ist die Auslöschungsschiefe gegen die Verticalaxe $-11°$ (entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn). Die entsprechende Schwingungsrichtung ist die kleinere Elasticitätsaxe. Pleochroismus ist nicht wahrnehmbar.

An dünnen Spaltblättchen nach (010) sieht man im convergenten Licht Interferenzcurven, welche den Austritt der +Mittellinie schief gegen unten und links auf der rechten Fläche 010 erkennen lassen; die Ebene der optischen Axen liegt quer, so dass die optische Normale mit der Verticalaxe beiläufig zusammenfällt. Bei dickeren Krystallen ist die Erscheinung wegen der enorm starken Doppelbrechung nur im Na-Lichte wahrnehmbar.

Axenaustritt konnte nicht beobachtet werden.

---

Unter den beschriebenen weitaus vorwaltenden Krystallen fanden sich einige wenige Exemplare einer anderen Krystallart: Sehr kleine schmaltafelförmige Blättchen mit zugerundeter, undeutlicher Endigung, gerader Auslöschung, Austritt der +Mittellinie normal zur Tafelfläche, Ebene der optischen Axen parallel der Längsrichtung der Täfelchen, Farbe blass-bräunlichgelb, kein Pleochroismus. Die Krystalle scheinen nach den vorliegenden Beobachtungen rhombisch zu sein.«

Was die Beckmann'sche Umlagerung anbelangt, so wurde dieselbe mit dem höher schmelzenden Oxim versucht, allein mit negativem Erfolg.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid in absolut ätherischer Lösung trat Schwarzfärbung der Flüssigkeit ein und konnte nichts Krystallinisches gewonnen werden.

Die Methode mit Chlorwasserstoffgas in eisessigsaurer Lösung wurde ebenfalls in Anwendung gebracht, und war dabei zwar ein bei 183° schmelzender Körper erhalten worden, aber in so geringer Ausbeute, dass die Spaltungsproducte nicht identificirt werden konnten.

Aus Mangel an Material wurde von einer weiteren Verfolgung dieser Versuche vorläufig abgesehen.

---

# Einige Umwandlungen des Cinchonins

von

Gustav Pum.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Ich habe in einer früheren Mittheilung[1] die Versuche über Einwirkung von Natriumäthylat auf Dihydrojodcinchonin und von Silbernitrat auf Trihydrojodcinchonin kurz beschrieben. Da es mir damals wegen Mangel an Substanz nicht gelang, die Spaltungsproducte genügend zu reinigen, so habe ich die Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Trihydrojodcinchonin sowohl mit alkoholischer Kalilauge, als auch salpetersaurem Silber in grösserem Masstabe ausgeführt.

### I. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trihydrojodcinchonin.

Das Trihydrojodcinchonin war aus reinem, aus Cinchoninbisulfat erhaltenen Cinchonin dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt 230°. 80 *g* desselben wurden mit 800 *g* aus 50% Alkohol dargestellter 10% Kalilauge versetzt, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 8 Stunden auf dem Wasserbade gekocht.

Es trat vollständige Lösung unter schwacher Gelbfärbung ein. Nachdem eine in Wasser gegossene Probe einen Niederschlag lieferte, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, keine Jodreaction mehr zeigte, wurde die ganze Flüssigkeit in 1500 *g* destillirtes Wasser eingetragen, nach dem Erkalten und Ab-

[1] Monatshefte für Chemie, November 1891.

scheiden des Niederschlages filtrirt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Das Filtrat dampfte ich zur Vertreibung des Alkohols ein, und schüttelte es nach dem Erkalten dreimal mit je 50 $cm^3$ Äther aus. Mit dem vereinigten Äther wurde dann der ausgefällte und gewaschene Niederschlag mehrere Stunden in einem Kolben digerirt, dann abgesaugt und der ätherunlösliche Rückstand mit Äther gewaschen.

*a)* Ätherunlösliches Spaltungsproduct: 30 *g*.

Dasselbe führte ich mit titrirter Schwefelsäure in das neutrale Sulfat über. Dieses wurde in drei Fractionen krystallisirt, und jede dieser Fractionen noch zweimal umkrystallisirt. Alle Fractionen zeigten die dem Cinchoninsulfat charakteristischen derben Formen. Mit Fraction I und III wurde eine Krystallwasserbestimmung ausgeführt.

0·53 Sulfat der I. Fraction verloren bei 110°......0·0265 $H_2O$
0·268 » » III. » » » 110 ......0·0135 $H_2O$

| Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2H_2O$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| 4·98% | I. Fraction..... | 5·00% |
| | III. » ..... | 5·04 |

Die beiden Fractionen des Sulfates enthalten also gerade wie das Cinchoninsulfat zwei Moleküle Krystallwasser. Eine mit Fraction III ausgeführte Löslichkeitsbestimmung wurde unter denselben Bedingnissen zur Controle auch mit reinem aus Bisulfat dargestellten, mehrfach umkrystallisirten Cinchoninsulfat gemacht.

In 0·5 *g* von jedem Sulfat, feingepulvert, mit 30 $cm^3$ Wasser versetzt, liess ich 36 Stunden unter häufigem Umschütteln bei einer Temperatur von 18—20° stehen. Dann wurde jede Lösung durch ein trockenes Filter filtrirt, vom Filtrate je 20 $cm^3$ eingedampft, und nach dem Eindampfen bei 120° bis zum constanten Gewicht erhitzt.

20 $cm^3$ bei 20° gesättigter Lösung von Cinchoninsulfat gaben 0·282 Rückstand.
20 » 20 » » » Fraction III des neuen Sulfates gaben 0·281 Rückstand.

Es stimmt also auch die Löslichkeit des neutralen Sulfates der aus Trihydrocinchonin mit alkoholischem Kali abgespaltenen ätherunlöslichen Base mit der des Cinchoninsulfates überein.

Aus jeder der drei Fractionen des neutralen Sulfates fällte ich mit Ammoniak die Base aus, und krystallisirte die mit Wasser gewaschene Base zweimal aus absolutem Alkohol um, und bestimmte den Schmelzpunkt.

| I. Fraction | II. Fraction | III. Fraction | Aus Bisulfat dargestelltes reines Cinchonin |
|---|---|---|---|
| 251—252° | 252° | 252—253° | 252—253° |

Das ätherunlösliche Spaltungsproduct ist also ohne Zweifel Cinchonin, da sowohl das Sulfat als die freie Base, sowohl im Aussehen, als in den Eigenschaften mit denen des Cinchonins übereinstimmen.

*b)* Ätherlösliches Spaltungsproduct.

Aus der erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Äther durch Abdestilliren auf dem Dampfbade entfernt. Die Ausbeute an ätherlöslicher Base betrug 4 *g* aus 80 *g* Trihydrojodcinchonin. Um zu constatiren, ob die vorliegende ätherlösliche Base Isocinchonin sei, stellte ich nach den Angaben von Hesse[1] aus Cinchoninsulfat mittelst concentrirter Schwefelsäure Isocinchonin, das Chlorhydrat und das Zinkdoppelsalz zum Vergleiche dar. Die ätherlösliche Base wurde in Salzsäure gelöst und mit 20% Zinkchloridlösung im Überschuss versetzt. Es scheidet sich eine gelbe, ölige Flüssigkeit ab, die nach längerem Stehen zu einem amorphen Harze erstarrt. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge löste ich die abgeschiedene Masse in der zehn- bis zwölffachen Menge kochenden Wassers. Es blieb nur eine äusserst geringe Menge eines braunen Harzes ungelöst, während die Lösung nur wenig Färbung zeigte. Die wässerige Lösung scheidet beim Erkalten wieder ölige Massen ab, krystallisirt aber leicht, wenn ihr für jeden Kubikcentimeter ein Tropfen concentrirte Salzsäure zugefügt wird. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in gelblichen Krusten

[1] Annalen, 260, 213.

ab, die ich durch wiederholtes Auflösen in der kleinsten Menge kochenden Wassers und Versetzen der filtrirten Lösung mit concentrirter Salzsäure reinigte.

Die so erhaltenen farblosen Krystalle sind Tafeln, und zeigen unter dem Mikroskop ganz das Aussehen wie Isocinchonin-Zinkdoppelsalz nach Hesse. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde gleichzeitig mit dem Isocinchonin-Zinkdoppelsalz nach Hesse bestimmt. Erstere verflüssigten sich bei 261°, während das letztere den Schmelzpunkt 260° zeigte. Dieses reine Zinkdoppelsalz löste ich in Wasser auf, versetzte mit überschüssigem Ammoniak, so dass das Zinkhydroxyd gelöst blieb, und schüttelte zweimal mit Äther aus. Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand in wenig 50% Alkohol gelöst und mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt. Nach kurzem Stehen erstarrte die Lösung zu einer krystallinischen Masse, die ich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 50% Alkohol reinigte. Der Schmelzpunkt der reinen Krystalle wurde gleichzeitig mit demjenigen von Isocinchoninchlorhydrat bestimmt. Die ersteren zeigten den Schmelzpunkt 200—201°, während sich letzteres bei 201° verflüssigte.

Aus dem reinen Chlorhydrat der abgespaltenen Base wurde eine Chlorbestimmung und eine Krystallwasserbestimmung ausgeführt.

0·242 *g* gaben 0·097 AgCl
0·402 gaben auf 110—140° erhitzt 0·020 $H_2O$ ab.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHCl+H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl.......... | 10·16 | 9·91 |
| $H_2O$........ | 5·16 | 4·97 |

Das reine Chlorhydrat wurde mit Ammoniak zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und über concentrirter Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Die so erhaltenen derben Krystalle krystallisirte ich aus entwässertem Äther nochmals um. Der Schmelzpunkt der reinen Base wurde gleichzeitig mit dem von reinem Isocinchonin bestimmt. Die Base schmolz bei 124° bis 126°, Isocinchonin wurde bei 125—126° flüssig.

Nach dem Angeführten ist es wohl zweifellos, dass die aus dem Trihydrojodcinchonin neben regenerirtem Cinchonin entstandene Base Isocinchonin ist.

## II. Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Trihydrojodcinchonin.

80 *g* Trihydrojodcinchonin wurden in 800 *g* 50% Alkohols gelöst und langsam eine Lösung von 61 *g* Silbernitrat, in 61 *g* Wasser gelöst, eingetragen und durch eine Stunde schwach auf dem Dampfbade erwärmt. Nach dem Filtriren fällte ich das schwach überschüssige Silber durch eine Lösung von Chlornatrium und versetzte nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Chlorsilbers die Lösung mit Natriumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaction.

Die abgeschiedene Base wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat schüttelte ich dreimal mit je 50 $cm^3$ Äther aus, und digerirte mit dem vereinigten Äther die früher abgeschiedene und gewaschene Base. Hernach wurde der Äther abfiltrirt und der Rückstand mit Äther gut ausgewaschen.

### *a)* Ätherlöslicher Theil.

Derselbe beträgt ungefähr 3 *g*. Er wurde wie der mit Ätzkali erhaltene behandelt und erhielt ich ein Chlorzinkdoppelsalz, das den Schmelzpunkt von 260—261° zeigte und aus demselben die Krystalle der wasserfreien Base, die bei 125° bis 126° sich verflüssigte. Bei der Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Trihydrojodcinchonin durch Silbernitrat bildet sich also ebenso wie bei der mit alkoholischem Kali Isocinchonin, nur wurde bei der Abspaltung mit Silbernitrat eine etwas geringere Ausbeute erhalten.

### *b)* Ätherunlöslicher Theil.

Der ätherunlösliche Theil betrug ungefähr 31 *g*. Derselbe wurde zunächst mit titrirter Schwefelsäure ins neutrale Sulfat verwandelt, um durch fractionirtes Umkrystallisiren etwa vorhandene verschiedene Sulfate von einander zu trennen. Aber das Sulfat erwies sich als wenig tauglich zum Reinigen, es schien überdies in diesem ungereinigten Zustande viel leichter

löslich als Cinchoninsulfat, fing erst zu krystallisiren an, wenn die Lösung Syrupconsistenz erlangt und sich eine Krystallhaut gebildet hatte, und die Krystallisation schritt sehr langsam vorwärts, wurde stärker eingedampft, so erstarrte die ganze Masse. Desshalb wurde die freie Base dargestellt und diese aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so dass sechs Fractionen resultirten. Fraction I und VI wurden noch je zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigten beide den Schmelzpunkt von 250—252°.

Beide Fractionen bildeten farblose Krystalle, die aber im Aussehen den Krystallen von reinem Cinchonin nicht ähnlich sind.

Von Fraction I und von reinem Cinchonin wurde unter gleichen Bedingungen je eine Löslichkeitsbestimmung ausgeführt. Zu diesem Zwecke liess ich je 0·5 *g* der feingepulverten Substanzen mit je 40 $cm^3$ absolutem Alkohol unter öfterem Umschütteln bei einer Temperatur von 18—20° 36 Stunden stehen, filtrirte durch trockene Filter. Je 20 $cm^3$ dieser gesättigten Lösungen wurden verdampft, der Rückstand bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

20 $cm^3$ gesättigter Cinchoninlösung gaben 0·122 Rückstand.
20 gesättigter Lösung der abgespaltenen Base gaben 0·138 Rückstand.

Die abgespaltene Base ist leichter in absolutem Alkohol löslich als reines Cinchonin.

Ein Theil der Fraction I wurde mit Salzsäure und Platinchlorid in das Platindoppelsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und über concentrirter $H_2SO_4$ getrocknet. Es verlor weder beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure noch beim Erhitzen auf 120° an Gewicht, ist also krystallwasserfrei.

0·205 *g* gaben 0·242 $CO_2$, 0·066 $H_2O$ und 0·057 Pt.

| | Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)H_2PtCl_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 32·45 | 32·19 |
| H | 3·41 | 3·57 |
| Pt | 27·65 | 27·80 |

Die Fractionen I und VI der gereinigten Base führte ich mit titrirter Schwefelsäure in das neutrale Sulfat über, und krystallisirte noch jedes der Sulfate zweimal aus Wasser um. Die beiden Sulfate sahen in der Krystallform sehr ähnlich aus, aber verschieden von den compacten Krystallen von reinem Cinchoninsulfat, indem sie feinere, ineinanderverfilzte Nadeln bildeten. Die mit beiden Sulfaten ausgeführte Schwefelsäure- und Wasserbestimmung ergab folgende Resultate:

0·649 *g* Sulfat der Fraction I gab 0·0295 $H_2O$.
0·311 » » » I » 0·101 $BaSO_4$.
0·401 » » » VI » 0·021 $H_2O$.
0·505 » » » VI » 0·162 $BaSO_4$.

| | Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2\,H_2O$ | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | | Fraction I | Fraction VI |
| $H_2O$... | 4·98 | 4·54 | 5·23 |
| $SO_3$... | 11·08 | 10·80 | 11·00 |

Die ziemlich gut stimmenden Zahlen der Analyse ergeben für beide Sulfate die Formel:

$$(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2\,H_2O.$$

Da sich die Lösungen der beiden Sulfate beim Krystallisiren anders verhielten, als reines Cinchoninsulfat und scheinbar eine grössere Löslichkeit in Wasser zeigten, so führte ich mit beiden Sulfaten zugleich mit reinem Cinchoninsulfat eine quantitative Löslichkeitsbestimmung aus. Je 0·5 *g* der drei feingepulverten Substanzen wurden mit je 30 $cm^3$ destillirtem Wasser bei 18—20° unter öfterem Umschütteln 36 Stunden stehen gelassen und dann durch trockene Filter filtrirt.

Von diesen gesättigten Lösungen verdampfte ich je 20 $cm^3$ und trocknete den Rückstand bei 120° bis zum constanten Gewicht.

20 $cm^3$ gaben an Rückstand von:

| | Reinem Cinchoninsulfat | Sulfat I | Sulfat VI |
|---|---|---|---|
| *g*....... | 0·282 | 0·296 | 0·295 |

Die Löslichkeit der beiden Sulfate untereinander stimmt ziemlich genau, während sie beide eine grössere Löslichkeit zeigen, als reines Cinchoninsulfat. Das Drehungsvermögen der reinen Base wurde neben dem von reinem Cinchonin bestimmt.

Je 0·4715 *g* der feingepulverten Substanzen wurden in käuflichem absoluten Alkohol gelöst und das Volumen des letzteren auf 100 $cm^3$ gebracht. Das mit dem Piknometer bestimmte specifische Gewicht der Lösung fand ich zu 0·7964. Beide Substanzen drehen rechts und zeigten, in 200 *mm* im Apparat von Lippich geprüft, eine Ablenkung von:

Cinchonin[1] .......... 2°102 $[\alpha]_D = 222·92$.
Neue Base .......... 1·846 $[\alpha]_D = 195·77$.

Die Base ist demnach mit dem Cinchonin isomer. Ob sie mit einer der von Jungfleisch und Leger gewonnenen optischen Isomeren des Cinchonins identisch ist, kann ich nicht sicher behaupten, und nenne sie desshalb vorläufig β-Cinchonin.

### Überführung des β-Cinchonins in das Trihydrojodadditionsproduct.

30 *g* der wie früher dargestellten Base wurden mit 150 *g* Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7, 4 Stunden auf dem Dampfbade erwärmt, abgesaugt, mit verdünnter Jodwasserstoffsäure gewaschen, mit absolutem Alkohol angerührt, abgesaugt und aus 50% Alkohol zweimal umkrystallisirt. Das so erhaltene Product schmilzt bei 228—229°.

0·291 *g* gaben 0·303 AgJ.

| Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$ | Gefunden |
|---|---|
| 56·16 | 56·01 |

Es wurde noch eine Löslichkeitsbestimmung dieses Productes, gleichzeitig mit dem aus reinem Cinchonin erhaltenen Trihydrojodadditionsproduct (in 50% Alkohol), ausgeführt.

[1] Hesse fand für Cinchonin im Mittel $\alpha_D = 226·13$ (Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen von Dr. H. Landolt, S. 192).

Von den beiden bei 18° gesättigten Lösungen in 50% Alkohol wurde in je 20 $cm^3$ der Jodgehalt als Jodsilber bestimmt.

20 $cm^3$ Lösung von Trihydrojodcinchonin gaben 0·605 AgJ.
20 Lösung von dem neuen Product gaben 0·612 AgJ.

Dementsprechend lösen sich in 100 $cm^3$ 50% Alkohol von:

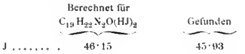
Trihydrojodcinchonin.......... ......2·91 *g*,
dem neuen Trihydrojodadditionsproduct..2·94.

Es unterscheidet sich das neue Trihydrojodadditionsproduct in der Formel gar nicht, im Schmelzpunkte und Löslichkeit nicht wesentlich vom Trihydrojodcinchonin. Es wurde nun versucht, ob der neue Körper bei Behandlung mit alkoholischem Ammoniak die Dihydrojod-, respective die Monohydrojodverbindung liefert.

3 *g* Trihydrojodadditionsproduct verrührte ich mit 6 *g* absolutem Alkohol und versetzte mit 1·5 $cm^3$ alkoholischem Ammoniak (1 $cm^3$ = 0·048 $NH_3$). Nach halbstündigem Stehen saugte ich ab, wusch mit Alkohol und krystallisirte aus absolutem Alkohol zweimal um.

Schmelzpunkt 187—189°.

0·32 *g* gaben 0·273 AgJ.



| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| J....... | 46·15 | 45·93 |

Es entsteht also ein Dihydrojodadditionsproduct, welches sich in der Zusammensetzung, wie im Schmelzpunkt von dem aus Trihydrojodcinchonin dargestellten nicht wesentlich unterscheidet.

3 *g* der Trihydrojodverbindung mit 6 *g* absolutem Alkohol angerührt und mit 4 $cm^3$ alkoholischem Ammoniak (1 $cm^3$ = = 0·048 $NH_3$) 12 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, wenigstens sechsmal umkrystallisirt, da der Jodgehalt constant zu niedrig war.

Schmelzpunkt 172—173°.

0·281 *g* gaben 0·144 AgJ.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHJ$ | Gefunden |
|---|---|---|
| J ......... | 30·08 | 27·40 |

Trotz dieser Übereinstimmung sind diese Additionsproducte mit dem des Cinchonins nicht identisch, da sie bei der Abspaltung andere Spaltungsproducte liefern.

**Spaltung des Trihydrojodadditionsproductes von β-Cinchonin mit alkoholischer Kalilauge.**

10 *g* desselben wurden mit 100 *g* aus 50% Alkohol dargestellter 10% Kalilauge 6 Stunden am Wasserbade erhitzt, dann in 200 *g* Wasser gegossen und in einer Schale zur Vertreibung des Alkohols erhitzt und filtrirt. Die Reactionsmasse wurde, wie früher beschrieben, in eine ätherlösliche und ätherunlösliche getrennt.

*a)* Ätherlöslicher Theil.

Dieser gab ein Zinkdoppelsalz, welches wie das des Isocinchonins den Schmelzpunkt von 260—262° zeigte, und lieferte eine Base, welche den Schmelzpunkt des Isocinchonins besass.

*b)* Ätherunlöslicher Theil.

Die ätherunlösliche Base krystallisirte ich wiederholt aus absolutem Alkohol um. Die Base bildet feine Nadeln und schmilzt bei 251°. Ein Theil der reinen Base in das neutrale Sulfat übergeführt liefert ebenfalls Krystalle, die den derben Formen des Cinchoninsulfats nicht gleichen, sondern wie das β-Cinchoninsulfat feine, verfilzte Nadeln sind und auch die Löslichkeit wie dieses haben.

20 $cm^3$ Wasser bei 18—20° lösten 0·297 *g*.

**Spaltung des β-Trihydrojodcinchonins mit Silbernitrat.**

7 *g* desselben wurden in 70 *g* 50% Alkohol gelöst und so wie früher beschrieben in eine ätherlösliche und unlösliche Substanz geschieden.

*a)* Ätherlösliche Base.

Diese gab wieder ein Zinkdoppelsalz vom Schmelzpunkte 260—261° und dieses eine Base vom Schmelzpunkte 123—124°.

*b)* Ätherunlösliche Base.

Den mit Äther ausgewaschenen Rückstand krystallisirte ich fractionirt aus absolutem Alkohol um. Die erste und letzte Fraction zeigten den gleichen Schmelzpunkt von 251° und bildeten beide feine Nadeln. Das aus einem Theil der reinen Base mit titrirter Schwefelsäure dargestellte neutrale Sulfat bildet feine verfilzte Nadeln, welche dem Cinchoninsulfat nicht gleichen und sich im Wasser leichter lösen.

20 $cm^3$ Wasser lösten bei 20°..........0·296 *g*.

Das β-Cinchonin gibt in Form des Hydrojodadditionsproductes mit Ätzkali oder Silbernitrat zersetzt neben wenig Isocinchonin wieder β-Cinchonin, verhält sich also wesentlich anders wie das Cinchonin.

**Darstellung von Trihydrojodisocinchonin.**

Als Ausgangsproduct stellte ich das Isocinchonin nach den Angaben von Hesse dar. Da ich hiebei nicht die gewünschte Ausbeute erhielt, indem immer grosse Mengen von Sulfonsäuren sich bildeten, so glaubte ich die Bildung derselben vielleicht umgehen zu können, wenn ich vom reinen Cinchoninbisulfat ausging und die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure abkürzte.

Ich löste 70 *g* Cinchoninbisulfat in 350 *g* concentrirter Schwefelsäure und theilte die Lösung in sieben gleiche Theile, so dass jeder Theil 10 *g* Cinchoninbisulfat entsprach. Der erste Theil wurde drei Stunden und jeder folgende um drei Stunden länger als der vorhergehende stehen gelassen. Jeder einzelne Theil wurde dann in 1000 *g* Wasser gegossen, unter Abkühlen vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, dann alkalisch gemacht und dreimal mit je 60 $cm^3$ Äther ausgeschüttelt, vom Äther zwei Drittel abdestillirt, der Rest nach längerem Stehen in einer gewogenen Schale verdampft.

Ausbeute aus 10 *g* Cinchoninbisulfat.

| | | | Menge |
|---|---|---|---|
| Einwirkungszeit: | 3 | Stunden | 3·1 *g* |
| » | 6 | » | 2·25 |
| » | 9 | » | 3·48 |
| » | 12 | » | 3·65 |
| » | 15 | » | 3·75 |
| » | 18 | » | 3·88 |
| » | 21 | » | 3·96 |

Das Auftreten von in Äther schwerer löslichem Apocinchonin wurde erst nach 15stündiger Einwirkung wahrgenommen, die Ausbeute steigt, wie diese Tabelle zeigt, mit der Einwirkungsdauer. Bei Operationen in grösserem Maassstabe ist die Ausbeute eine geringere, als wenn man im Kleinen operirt.

12 *g* aus mehrfach umkrystallisirtem Chlorhydrat dargestelltes Isocinchonin wurde mit 60 *g* Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 4 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, die überschüssige Jodwasserstoffsäure im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure gewaschen, mit absolutem Alkohol angerührt, abgesaugt, und aus 50% Alkohol zweimal umkrystallisirt. Das Product zeigte den Schmelzpunkt von 227—229°.

0·201 *g* gaben 0·209 AgJ.

| Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$ | Gefunden |
|---|---|
| 56·16% | 56·21% |

20 *cm*³ einer bei 18° gesättigten Lösung in 50% Alkohol gaben 0·615 AgJ. Es lösen sich demnach in 100 *cm*³ 50% Alkohol 3·04 *g*.

Das Trihydrojodisocinchonin zeigt dieselbe Zusammensetzung und fast denselben Schmelzpunkt wie das Trihydrojodcinchonin und weicht nur etwas in der Löslichkeit ab, und bildet wie dieses gelbe, compacte Krystalle.

2 *g* des Trihydrojodisocinchonin führte ich mit 1 *cm*³ alkoholischem Ammoniak (1 *cm*³ = 0·048 $NH_3$) nach dem früheren Verrühren mit 4 *g* absolutem Alkohol in das Dihydrojodderivat über, saugte dasselbe ab und krystallisirte es zweimal aus

absolutem Alkohol um. Es bildet weissliche Nadeln, die bei 192—193° schmelzen.

0·304 *g* gaben 0·259 AgJ.

| | Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| J ......... | 46·15 | 46·05% |

**Zersetzung des Trihydrojodisocinchonins mit 10% alkoholischem Kali.**

10 *g* desselben wurden mit der zehnfachen Menge einer 10% Lösung von Kaliumhydroxyd in 50% Weingeist mit aufgesetztem Rückflusskühler auf dem Dampfbade gekocht, bis eine ausgefällte und ausgewaschene Probe keine Jodreaction mehr lieferte. Dann goss ich das Ganze in 200 *g* Wasser, filtrirte ab und wusch mit destillirtem Wasser. Das Filtrat wurde dreimal mit je 20 $cm^3$ Äther ausgeschüttelt und mit dem vereinigten Äther dann der gewaschene Rückstand digerirt, der Äther abgesaugt und der in Äther unlösliche Rückstand mit Äther gewaschen.

*b)* Ätherlösliche Base.

Sie beträgt viel mehr, etwa ein Drittel, als bei den früheren Versuchen.

Das Chlorzinkdoppelsalz zeigte den Schmelzpunkt 261°.

Die aus dem Trihydrojodisocinchonin abgespaltene ätherlösliche Base ist also zweifellos wieder Isocinchonin.

*b)* Ätherunlösliche Base.

Dieselbe wurde mit titrirter Schwefelsäure in das neutrale Sulfat übergeführt und letzteres durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das Sulfat bildet feine weisse Nadeln.

0·39 *g* verloren auf 120° bis zum constanten Gewicht erhitzt nur 0·001 *g*, das Salz ist also krystallwasserfrei.

0·3200 *g* gaben 0·108 $BaSO_4$.

| Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4$ | Gefunden |
|---|---|
| 11·66% | 11·59% |

20 *cm*³ bei 18—20° gesättigter wässriger Lösung hinterliessen nach dem Eindampfen und Trocknen bei 120° 0·278 *g*. Aus dem Sulfat wurde die freie Base mit Ammoniak abgeschieden und aus absolutem Alkohol dreimal umkrystallisirt. Sie bildet kleine, durchsichtige Nadeln, die sich bei 235—236° verflüssigen. Ein Theil der Base wurde in das Platindoppelsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt. Die gelben Krystalle auf 120° erhitzt, verloren nichts an Gewicht, enthalten also kein Krystallwasser.

0·212 *g* gaben 0·251 $CO_2$, 0·067 $H_2O$ und 0·058 Pt.

| | Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)H_2PtCl_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ........... | 32·45 | 32·21 |
| H ........... | 3·41 | 3·50 |
| Pt........... | 27·65 | 27·35. |

Da diese Base um fast 30° niedriger schmilzt, wie Cinchonin und β-Cinchonin, und ein krystallwasserfreies Sulfat liefert, während das des Cinchonins und β-Cinchonins zwei Moleküle Wasser besitzen, ist sie als besonderes Individuum anzusehen und bezeichne ich sie als γ-Cinchonin.

Das wesentliche Resultat der Arbeit lässt sich in folgende Tabelle zusammenstellen.

Es wandeln sich in Form der Jodwasserstoffadditionsproducte um:

| | |
|---|---|
| Cinchonin mit alkoholischer Kalilauge in | Cinchonin und Isocinchonin. |
| Cinchonin mit Silbernitrat in | β-Cinchonin und Isocinchonin. |
| β-Cinchonin mit alkoholischer Kalilauge in | β-Cinchonin und Isocinchonin. |
| β-Cinchonin mit Silbernitrat in | β-Cinchonin und Isocinchonin. |
| Isocinchonin mit alkoholischer Kalilauge in | γ-Cinchonin und Isocinchonin. |

Aller Wahrscheinlichkeit nach werden sich neben den Basen, die ich als Umwandlungsproducte fassen konnte, noch

andere bilden, die aber gewiss nur in untergeordneter Menge entstehen, so dass die Tabelle das Bild der wesentlichen Vorgänge bilden dürfte. Aus dieser kann man nun entnehmen, dass Isocinchonin und noch mehr das β-Cinchonin beständigere Isomere sind, als Cinchonin und dass das β-Cinchonin unter diesen dreien das stabilste ist.

Man ersieht daraus, dass es mitunter nicht ohne Einfluss ist, durch welches Reagens die früher aufgenommene Jodwasserstoffsäure wieder abgespalten wird, denn Cinchonin gibt mit alkoholischem Kali andere Producte, als mit Silbernitrat, während beim β-Cinchonin eine solche Verschiedenheit nicht auftritt.

Es wäre möglich, dass die neuen Basen β- und γ-Cinchonin von mir nicht ganz gereinigt worden sind, da derartige Trennungen bekanntlich grosse Schwierigkeiten bieten. Sicher sind sie aber von Cinchonin und Isocinchonin verschiedene Körper und damit der gezogene Schluss im Wesentlichen sicher.

β- und γ-Cinchonin werden vermuthlich mit einem oder dem anderen der von Jungfleisch und Leger isolirten optischen Isomeren des Cinchonins identisch sein, doch ist es, wie ich schon oben erwähnt habe, vorläufig nicht möglich, diese Identität sicher festzustellen.

Wenn auch im Augenblick die Beziehungen, die zwischen den Isomeren des Cinchonins bestehen, noch ganz unbekannt sind, so ist durch meine Untersuchung doch festgestellt, dass dieselben in aufeinanderfolgenden Reactionen entstehen, die deutlich zu unterscheiden sind.

Hervorhebenswerth noch ist die Beobachtung, dass die Jodwasserstoffadditionsproducte des Cinchonins, Isocinchonins und β-Cinchonins, die von einander verschieden sein müssen, da sie bei Abspaltung der Jodwasserstoffsäure andere Producte liefern, in all ihren sonstigen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und Löslichkeit so ähnlich sind, dass sie nach diesen unbedingt als identisch angesehen werden müssten.

---

# Über das Laudanin

von

**Guido Goldschmiedt.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

Das Laudanin wurde von Hesse[1] im Jahre 1870 im Opium entdeckt und ihm nach den damals ausgeführten Analysen die Formel $C_{20}H_{25}NO_3$ zugeschrieben. In einer späteren Abhandlung,[2] in welcher die ersten Beobachtungen über das chemische und physikalische Verhalten des neuen Alkaloids im Wesentlichen bestätigt werden und eine Reihe neuer Salze desselben beschrieben wird, gelangt Hesse für dasselbe zu der um ein Atom Sauerstoff reicheren Formel $C_{20}H_{25}NO_4$. Schliesslich macht Hesse[3] noch Mittheilungen über das Verhalten des Laudanins in chloroformischer und alkalisch-wässeriger Lösung, zu polarisirtem Licht.

Nach Hesse's Beobachtungen gab eine Lösung in Chloroform, in welcher $p = 2$, $l = 200$ und $t = 22 \cdot 5°$, $\alpha = -0 \cdot 54°$, woraus sich $\alpha D = -13 \cdot 5°$ berechnet.

Die wässerig-alkalische Lösung enthielt $p = 1$, 2 Moleküle $Na_2O$ und lieferte bei $t = 22 \cdot 5°$ und $l = 220$ eine Ablenkung von $-0 \cdot 25°$ oder $\alpha D = -11 \cdot 36$.

Das salzsaure Laudanin wurde hingegen von Hesse in wässeriger und alkoholischer Lösung, sowie auch in salzsaurer Lösung inactiv befunden und er äussert sich hierüber in folgender Weise:

[1] Liebig's Annalen, Bd. 153, S. 53.
[2] Liebig's Annalen, Supplbd. 8, S. 272.
[3] Liebig's Annalen, Bd. 176, S. 201.



»Das Rotationsvermögen unseres Alkaloids ist also, nachdem sich letzteres mit Salzsäure verband, völlig verschwunden, allein dasselbe kommt sogleich wieder zum Vorschein, wenn die Säure durch eine stärkere Base, etwa Natron gebunden wird.«

Für das Papaverin lagen ähnliche Angaben Hesse's vor; auch diese Base sollte optisch activ, ihr Chlorhydrat inactiv sein, und Landolt[1] bezeichnete desshalb diese beiden Alkaloide als Ausnahmen von der Regel, dass active Substanzen auch active Derivate liefern, wenn bei den chemischen Veränderungen denen sie unterworfen werden, die Constitution des Moleküles erhalten bleibt.

Vor mehr als vier Jahren habe ich,[2] veranlasst durch den Umstand, dass die von mir ermittelte Structurformel des Papaverins kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, das absolut reine Alkaloid auf sein optisches Drehungsvermögen untersucht und in Übereinstimmung mit dessen Formel, im Gegensatze aber zu Hesse's Angaben, gefunden, dass reines Papaverin inactiv ist.

Schon damals habe ich darauf hingewiesen, dass es wünschenswerth wäre, wenn auch reines Laudanin diesbezüglich nochmals untersucht würde, da es nach Hesse's Angaben, wie Papaverin, ein der Theorie und der Erfahrung in gleicher Weise widersprechendes Verhalten zeigen sollte, insoferne, als die freie Base ein Drehungsvermögen zeige, das Chlorhydrat aber inactiv wäre.

Da auf diesen Punkt seither nicht zurückgekommen worden ist, habe ich die Untersuchung nun selbst ausgeführt.

Das von der Firma E. Merck bezogene Laudanin zeigte alle diesem Alkaloide von Hesse[3] und von Kauder[4] zugeschriebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei 166°, es löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in heissem Alkohol, aus welchem Lösungsmittel es beim Erkalten in ziemlich grossen Körnern auskrystallisirt.

---

[1] Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig 1879. S. 33, Fussnote.

[2] Monatshefte für Chemie, 9. Bd., S. 42.

[3] L. c.

[4] Archiv für Pharmacie, Bd. 228, S. 420 und E. Merck's Circular, Jänner 1890.

In reiner concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit sehr schwach rosenrother Färbung, in eisenoxydhältiger concentrirter Schwefelsäure ebenso, beim Erwärmen werden beide Flüssigkeiten, besonders aber die eisenoxydhältige, dunkelviolett.

Wenn man Krystalle von Laudanin mit Eisenchlorid übergiesst, so entsteht eine smaragdgrüne Lösung. In verdünnter Kali- oder Natronlauge löst es sich beim Erwärmen auf, und nach Zusatz concentrirter Laugen scheidet sich die Kaliumverbindung in Form sehr feiner zarter Nädelchen ab.

Bei der Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Base wurden Zahlen erhalten, welche mit der späteren Hesse'schen Formel in befriedigender Übereinstimmung sind.

0·1920 *g* Substanz gaben 0·4909 *g* Kohlensäure und 0·1278 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4$ |
|---|---|---|
| C........ | 69·73 | 69·95 |
| H........ | 7·40 | 7·30 |

Diese Substanz wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisirt; sie gab dann in einer Lösung von Chloroform, worin $p = 3·035$ bei $t = 21°$ und $l = 22$ *cm*, $\alpha = +0·0038$ als Mittel von zahlreichen Ablesungen, die theils positiv, theils negativ waren.

Dies entspricht $[\alpha D] = +0·057°$, ein Werth, der innerhalb der Grenzen unvermeidlicher Beobachtungsfehler liegt.

Reines Laudanin ist demnach optisch inactiv, und es sind daher keine Ausnahmen von der oben erwähnten Regel mehr bekannt.

Aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol konnten bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels ziemlich gut ausgebildete Krystalle von Laudanin erhalten werden.

Herr Prof. Becke hatte die Güte, dieselben durch seinen Assistenten Herrn Josef Blumrich krystallographisch unter-

suchen zu lassen. Den beiden genannten Herren bin ich für nachstehende Mittheilungen zu Dank verpflichtet:

»Krystallsystem: Rhombisch

$$a : b : c = 0\cdot7846 : 1 : 0\cdot6124.$$

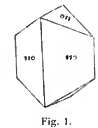


Fig. 1.

Kleine, bis 1 *mm* hohe Säulchen von einfacher Begrenzung: *m* (110) $\infty P$ vorwaltend, *e* (011) $P\breve{\infty}$.

Durch Vicinalflächen waren die Reflexbilder häufig gestört; indessen lässt die regelmässige Vertheilung der Reflexe, namentlich der Domenflächen, keinen Zweifel zu, dass die Laudaninkrystalle der holoëdrischen Abtheilung zuzuweisen sind.

Eine deutliche Spaltbarkeit ist nach *e* (011) vorhanden.

| | Gemessen | Berechnet |
|---|---|---|
| $m : m = (110) : (\bar{1}10) =$ | 103° 43′ | 103° 58′ |
| $m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$ | 76° 13′ | 76° 2′ |
| $e : e = (011) : (0\bar{1}1) =$ | 63° 1′ | 62° 48′ |
| $e : e = (011) : (01\bar{1}) =$ | 116° 57′ | 117° 12′ |
| $m : e = (110) : (011) =$ | 71° 24′ | 71° 17′ |
| $m : e = (110) : (0\bar{1}1) =$ | 108° 50′ | 108° 43′ |

Zur Berechnung des Axenverhältnisses wurden alle gemessenen Winkel herangezogen.

Die Ebene der optischen Axen liegt parallel (010). In der Richtung der Verticalen *c* tritt die erste, negative Mittellinie aus. Der Axenwinkel ist klein, die Dispersion deutlich $\rho > v$.«

### Methoxylbestimmung im Laudanin.

Die Bestimmung wurde nach dem bekannten Zeisel'schen Verfahren, in der von Benedikt vorgeschlagenen Modification ausgeführt.

0·3229 *g* Substanz gaben 0·6401 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $3(OCH_3)$ in $C_{20}H_{25}NO_4$ |
|---|---|---|
| $(-OCH_3)$ ....... | 26·15 | 27·11 |

Das Resultat lässt keinen Zweifel darüber aufkommen, dass im Molekül des Laudanins $3(OCH_3)$ enthalten sind. Da die Gegenwart Einer Hydroxylgruppe durch die Bildung einer Kalium- und Natriumverbindung, aus welchen sich ein Methylester durch Behandlung mit Jodmethyl darstellen lässt, erwiesen ist, so kann man die Formel des Laudanins auf Grund dieser beiden Beobachtungen in folgender Weise schreiben:

$$C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3(OH).$$

**Oxydation des Laudanins mit Kaliumpermanganat.**

Diese, als Vorversuch anzusehende Oxydation wurde mit nur 2 *g* Substanz ausgeführt und es gelang dessbalb auch nicht, alle hiebei entstehenden Oxydationsproducte zu isoliren und auf ihre chemische Natur zu untersuchen; der Versuch wird aber trotzdem mitgetheilt, weil es möglich war, wenigstens Eine Verbindung mit vollkommener Sicherheit zu identificiren und die Bildung derselben es gestattet, mit grosser Wahrscheinlichkeit Schlüsse zu ziehen, die für die Ermittlung der Structur des Laudanins von Wichtigkeit sind.

2 *g* Laudanin wurden in 100 $cm^2$ Wasser eingetragen und so viel Kalilauge hinzugefügt, als zur Lösung erforderlich war, dann mit einer $4^0/_0$ igen Chamäleonlösung in der Wärme oxydirt, bis die Reduction nur mehr sehr langsam erfolgte.

Die alkalische Lösung wurde vom Braunstein abfiltrirt, dieser in Wasser suspendirt mit Schwefeldioxyd in Lösung gebracht; es bleibt ein organischer Rückstand ungelöst, der seiner geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte.

Das Filtrat vom Braunstein wurde mit Schwefelsäure angesäuert und oft mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren hinterlässt derselbe einen krystallinischen Rückstand, der einmal aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 180—181° hatte und sich hiebei unter heftiger Gasentwicklung zersetzte; die geschmolzene Probe wurde nach dem Erstarren abermals bis zur Verflüssigung erhitzt, die nun bei 174° erfolgte. Dies ist das Verhalten der Metahemipinsäure, die ich auch bei der Oxydation des Papaverins[1] erhalten hatte. Ich über-

[1] Monatshefte, 6. Bd., S. 380.



zeugte mich durch einen weiteren Versuch, dass das Oxydationsproduct, wenn recht langsam erhitzt wird, sich schon bei 175° verflüssigt, wie ich es seinerzeit bei der Metahemipinsäure[1] beobachtet hatte.

Zur weiteren Bestätigung wurden die für die genannte Säure charakteristischen Reactionen mit Eisenchlorid, Silbernitrat und Bleizucker ausgeführt und auch hierin die vollkommenste Übereinstimmung mit Metahemipinsäure constatirt.

Schliesslich wurde der noch vorhandene kleine Rest in wässerigem Äthylamin gelöst, die Flüssigkeit zur Trockene gebracht und der Rückstand in einem Röhrchen destillirt. Das erhaltene Destillat verflüssigte sich im Haarröhrchen bei 226—227°. Für Metahemipinsäureäthylimid direct durch Destillation des metahemipinsauren Äthylamins erhalten, hatte ich seinerzeit den Schmelzpunkt 225°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 230° beobachtet.

Es ist demnach sichergestellt, dass unter den eingehaltenen Bedingungen bei der Oxydation von Laudanin mit Kaliumpermanganat Metahemipinsäure entsteht.

Im Moleküle Laudanin $C_{20}H_{25}NO_4$ ist die Gegenwart von drei $OCH_3$ und von Einem —OH, durch die Methoxylbestimmung und die Möglichkeit der Bildung eines Laudaninmethyläthers erwiesen, so dass dessen Formel aufgelöst werden konnte in $C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3(OH)$. Durch den weiteren Nachweis der Bildung von Metahemipinsäure bei der Oxydation von Laudanin ist die Gegenwart des Atomencomplexes

$CH_3O$ —C—
$CH_3O$ —C—

unzweifelhaft festgestellt, welcher höchst wahrscheinlich einem Isochinolinkerne angehört.

Das Laudanin ist isomer mit dem Tetrahydropapaverin mit demselben aber gewiss nicht identisch.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

[1] Monatshefte, 9. Bd., S. 762.

# Zur Kenntniss der Papaverinsäure

von

**G. Goldschmiedt** und **F. Schranzhofer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor drei Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Strache[1] unter dem Titel: »Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins« eine vorläufige Mittheilung gemacht, in welcher an dem Verhalten der Cinchomeronsäure und Papaverinsäure gezeigt wurde, dass diese Säuren sich in vieler Beziehung der Phtalsäure ähnlich verhalten.

Die Untersuchung sollte auf andere Orthodicarbonsäuren ausgedehnt und auch über obige Säuren eingehender berichtet werden.

Infolge der seither mehrmals erfolgten Änderung in der Stellung des Einen von uns, hat die Fertigstellung dieser Arbeiten sowie auch mancher anderer[2] eine Verzögerung erlitten und es sind desshalb seither nur die an der Cinchomeronsäure gemachten Beobachtungen von Strache[3] ausführlich veröffentlicht worden.

Obwohl wir auch jetzt nur über die Papaverinsäure zu berichten in der Lage sind, so wollen wir doch, um den Gegenstand nicht noch länger liegen zu lassen, die Resultate der mit dieser Substanz ausgeführten Versuche veröffentlichen.

---

[1] Goldschmiedt und Strache, Monatshefte für Chemie X, 156.

[2] Demnächst sollen die Untersuchungen »über die Einwirkung von $JCH_3$ auf Papaverinsäure« und über die Einwirkung von $JCH_3$ auf Tetrahydropapaverin abgeschlossen werden.

[3] Strache, Monatshefte für Chemie XI, 133.



## Papaverinsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Anhydrids der Papaverinsäure wird dieselbe bei 100° getrocknet und mit der vier bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, bis sich alles gelöst hat. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich nichts aus. Man stellt die Lösung ins Vacuum über Ätzkalk, wobei sich das Anhydrid nach einiger Zeit in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen abscheidet, die am besten aus Benzol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt des Anhydrids, das sich leicht wieder mit Wasser zu Papaverinsäure verbindet, liegt bei 169—170°. Es lässt sich unzersetzt sublimiren.

I. 0·2331 *g* Substanz gaben 0·5208 *g* Kohlensäure und 0·0764 *g* Wasser.

II. 0·4582 *g* Substanz gaben bei $B = 749·8$ und $t = 19°$, $V = 18·5 cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{16}H_{11}NO_6$ |
| C | 60·93 | — | 61·37 |
| H | 3·63 | — | 3·51 |
| N | — | 4·58 | 4·47 |

## Papaverinsäuremonomethylester.

5 *g* Papaverinsäureanhydrid wurden mit 10 *g* Methylalkohol übergossen und am Rückflusskühler erhitzt; es erfolgt augenblickliche Lösung; nach mehrstündigem Kochen wurde erkalten gelassen, wobei die Flüssigkeit zu gelblich weissen Kryställchen erstarrt, die abgesaugt und durch Auskochen mit Benzol gereinigt wurden. Die so erhaltene Substanz stellt ein nur schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver dar, das beim Erwärmen in der Capillare sich bei 152° deutlich gelb färbt und bei 153° schmilzt. Es löst sich in Wasser bei Siedehitze, ohne Zersetzung zu erleiden.

0·3103 *g* Substanz gaben 0·6750 *g* Kohlensäure und 0·1235 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_7$ |
|---|---|---|
| C........ | 59·32 | 59·13 |
| H........ | 4·41 | 4·34 |

**Papaverinsäuremonoäthylester.**

Dieser Ester wurde dargestellt sowohl durch Kochen von Anhydrid mit absolutem Alkohol, als durch Kochen von Papaverinsäure mit Alkohol und Essigsäureanhydrid. Man erhält ihn auf diese Weise in Gestalt weisser atlasglänzender bei 187—188° schmelzender Nädelchen, die mit Alkohol gewaschen und getrocknet, analysirt wurden.

0·2148 *g* Substanz gaben 0·4692 *g* Koslensäure und 0·0881 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_7$ |
|---|---|---|
| C........ | 59·57 | 59·83 |
| H........ | 4·56 | 4·71 |

Wenn man den Ester in verdünntem Ammoniak auflöst und am Wasserbade nahezu zur Trockene eindampft, so erhält man einen beim Erkalten zu Krystallnadeln erstarrenden Rückstand eines in Wasser leicht löslichen Ammoniaksalzes, das aber, wie aus der Analyse des aus ihm durch Fällung mit Silbernitrat erhaltenen Silbersalzes hervorgeht, nicht das Ammoniumsalz der Estersäure ist, sondern das daraus durch Verseifung entstehende papaverinaminsaure Ammonium.

**Papaverinaminsaures Silber.**

Ein in lichtbeständigen Nadeln krystallisirendes Salz:

$$(CH_3O)_2C_6H_3—CO—C_5H_3N{CONH_2 \atop CO_2Ag}$$

0·1637 *g* Substanz gaben 0·2820 *g* Kohlensäure, 0·0496 *g* Wasser und 0·0429 *g* Ag.



In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{16}H_{11}N_2O_6Ag$ | Berechnet für $C_{17}H_{14}NO_6Ag$ |
|---|---|---|---|
| C....... | 44·27 | 43·83 | 45·13 |
| H ....... | 3·17 | 3·19 | 3·10 |
| Ag ...... | 24·69 | 24·66 | 23·89 |

**Papaverinaminsaures Ammonium.**

Papaverinsäureanhydrid wird in Benzol gelöst und trockenes Ammoniak durch die Lösung geleitet; es scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper ab, der abfiltrirt mit Benzol gewaschen wurde und dessen Analyse zur Formel $C_{16}H_{17}N_3O_6$ führte.

0·2127 *g* Substanz gaben 0·4296 *g* Kohlensäure und 0·0937 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{16}H_{18}N_3O_6$ |
|---|---|---|
| C........ | 55·08 | 55·33 |
| H........ | 4·90 | 4·92 |

Versuche, welche ausgeführt wurden, um aus dem papaverinaminsauren Ammon Papaverinsäureimid darzustellen, misslangen. Wenn man das Salz erhitzt, bis $NH_3$ entweicht, so bläht es sich dabei auf, färbt sich zuerst gelb, dann dunkelbraun; der amorphe Rückstand löst sich in Alkohol mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe.

**Anilpapaverinsaures Anilin.**

3 *g* Papaverinsäureanhydrid wurden mit 11 *g* Anilin in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen über freier Flamme erhitzt, das überschüssige Anilin abgeraucht, der Rückstand in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die Substanz fiel, aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol umkrystallisirt, stets amorph aus. In der Capillare erhitzt, beginnt sie bei 107° zu sintern, bei 119° schmilzt sie zu bräunlichen an der Wand haftenden Tröpfchen, die bis über 140° erhitzt, keine Veränderung zeigten.

Beim Erhitzen in der Eprouvette auf höhere Temperatur findet Abspaltung von Anilin statt, doch ist es nicht möglich, das zu erwartende Papaverinsäurephenylimid zu isoliren.

I. 0·2255 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·5590 *g* Kohlensäure und 0·1005 *g* Wasser.

II. 0·4805 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 37·5 *cm*³ Stickstoff bei 190° C. und 744 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{28}H_{25}N_3O_6$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C ....... | 67·56 | — | 67·33 |
| H ....... | 4·95 | — | 5·01 |
| N ....... | — | 8·76 | 8·41 |

# Über die Esterificirung der Opiansäure

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die Einwirkung von Jodalkyl auf opiansaures Silber und von Alkohol auf freie Opiansäure führt, wie ich kürzlich[1] gezeigt habe, zu isomeren esterartigen Abkömmlingen der Opiansäure. Ausser diesen beiden Methoden zur Esterdarstellung ist bei der Opiansäure nur noch eine mit gutem Erfolg angewendet, aber nicht näher studirt worden, nämlich die Einwirkung von Alkohol auf das Chlorid der Opiansäure.[2] Der auf diesem Wege erhaltene Äthylester muss im Sinne der in meiner letzten Mittheilung gegebenen Auseinandersetzungen als $\psi$-Ester betrachtet werden, was einigermassen auffällig ist. Zwei andere Methoden, die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf alkoholische Opiansäurelösung[3] und von Jodalkyl auf opiansaures Kali,[4] haben sich als zur Darstellung von Estern nicht geeignet erwiesen; die erstere, weil Esterbildung entweder nicht oder nur unvollständig eintritt, die letztere, weil bei der Temperatur, bei welcher die Substanzen auf einander einwirken, auch schon tiefergehende Zersetzung eintritt. Diese Sachlage liess mir weitere Versuche über die Darstellung von Opiansäureestern als wünschenswerth erscheinen, umsomehr, als die einzige bisher bekannte Methode zur Gewinnung wahrer Ester unbequem werden kann. Die käufliche Flusssäure enthält nicht selten

[1] Monatshefte für Chemie, **13**, 252 (1892).

[2] Prinz, Journal für praktische Chemie, N. F., **24**, 371 (1881).

[3] Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, **50**, 5 (1844).

[4] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, **3**, 356 (1882).

erhebliche Mengen von Salzsäure und Kieselfluorwasserstoff, was sich bei der Darstellung des nöthigen Fluorsilbers unangenehm bemerkbar macht.

### I. Einwirkung von Jodmethyl auf opiansaures Blei.

Opiansaures Blei ist bereits von Wöhler dargestellt worden.[1] Seine Angaben stehen mit meinen Beobachtungen nicht völlig in Übereinstimmung. Opiansäure wurde in heissem Wasser gelöst und mit einem Überschuss von Bleicarbonat eine Stunde gekocht. (Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dass 1 Theil Opiansäure etwa 60 Theile heisses, oder 400 Theile kaltes Wasser zur Lösung braucht.) Dann wurde filtrirt und durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Aus der Mutterlauge wurden drei weitere Fractionen erhalten, die sich alle als opiansaures Blei erwiesen. Ich hebe dies hervor, weil ich seinerzeit die Erfahrung gemacht habe, dass Opiansäure beim Kochen mit Silbercarbonat sich sehr schwer vollständig in das Salz verwandeln lässt.[2] Das so erhaltene opiansaure Blei bildete gelbe Nadeln mit drei Molekülen Krystallwasser, die sich in Wasser unschwer lösen; die Lösung reagirt sauer und wird durch Bleiessig nicht gefällt. In Alkohol ist das Salz ebenfalls löslich, in Benzol dagegen fast unlöslich. Im Capillarrohr schmilzt es unscharf bei 130—140°, vorher entwässert bei 120 - 130°. Im Exsiccator verwittert es, bei 100° verliert es das Krystallwasser vollständig. Im Trockenschrank bei 130° schmilzt das entwässerte Salz ohne weiteren Gewichtsverlust und erstarrt beim Erkalten zu einem durchscheinenden Harz, welches beim Übergiessen mit Wasser wieder krystallinisch wird. Das getrocknete Salz ist hygroskopisch.

Die erste und die letzte Fraction wurden analysirt.

I. 0·6260 *g* lufttrockene Substanz von der ersten Fraction verloren bei 100° 0·0526 *g* Wasser. Die wasserfreie Substanz (0·5734 *g*) gab nach dem Ausfällen mit Ammoncarbonat und Glühen 0·2026 *g* PbO.

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, **50**, 4—5 (1844).

[2] Monatshefte für Chemie, **3**, 354 (1882).



II. 0·4542 *g* Substanz von der letzten Fraction verloren bei 100° 0·0361 *g* Wasser. Die wasserfreie Substanz (0·4181 *g*) lieferte 0·1479 *g* PbO.

| | Berechnet | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{18}O_{10}Pb$ . . 625·03 | — | — | — |
| $3H_2O$ . . . . . . . 54·02 | 7·96% | 8·40% | 7·95% |
| 679·05 | | | |
| $C_{20}$ . . . . . . . . . . 240·06 | — | — | — |
| $H_{18}$ . . . . . . . . . . 18·06 | — | — | — |
| $O_9$ . . . . . . . . . . 144·00 | | — | — |
| PbO . . . . . . . . 222·91 | 35·66 | 35·33 | 35·38 |
| 625·03 | | | |

Wöhler gibt an, dass das bei 100° getrocknete Salz zwei Moleküle bei 150° austreibbares Wasser enthalte und bei 150° schmelze.

Bei den gleich zu besprechenden Versuchen über die Einwirkung von Jodmethyl auf opiansaures Blei habe ich dieses Salz gelegentlich der Rückgewinnung des nicht in Reaction getretenen Theiles ebenfalls aus wässeriger Lösung in einer anderen Modification (mit zwei Molekülen Krystallwasser) erhalten, die neben den beschriebenen Nadeln auskrystallisirte. Herr Dr. R. Köchlin hatte die Güte, das Salz $C_{20}H_{18}O_{10}Pb.2H_2O$ in der mineralogisch-petrographischen Abtheilung des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums krystallographisch zu untersuchen und mir über die Ergebnisse folgendes mitzutheilen:

»Krystallform monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2·2028 : 1 : 1·1637.$$
$$\beta = 48°18·2'$$

Auftretende Formen: $b = (010)$, $m = (110)$, $p = (111)$.

Am Kopfe sind die Krystalle durch ein gross entwickeltes Längsdoma abgeschlossen, das in Folge seiner starken Krümmung nicht messbar ist.

| | $b\,p_1$ (010) (111) | $m_1\,p_1$ (110) (111) | $m_1\,p_1$ ($\bar{1}$10) (111) | $m_1\,b$ (110) (010) |
|---|---|---|---|---|
| Mit Ausgleich gerechnet . . . | 58°19' | 34°33·4' | 85°45·1' | 31°17·8' |
| Gemessen (im Mittel) . . . . . . | 58 15 | 34 38 | 85 48 | 31 16 |

Die Krystalle sind stets nur zur Hälfte ausgebildet und nach einer Seite durch eine Ebene, die keine gesetzmässige Lage hat (Anwachsfläche), abgeschlossen. Da diese Ebene fast in jedem Krystall anders liegt, sind sich die einzelnen Individuen nicht ähnlich und scheint ihre Entzifferung im ersten Momente schwierig.

Die schwefelgelben, durchsichtigen bis durchscheinenden Krystalle, welche durchschnittlich 4 *mm* gross sind, zeigen starken Pleochroismus und auf (010) eine Auslöschungsschiefe von ungefähr 26° (von $+c$ gegen $-a$ zu). Ein Krystall schien treppenförmig nach (110) angespalten zu sein; doch gelang es nicht, weitere Spaltflächen herzustellen, was aber in der Weichheit und Brüchigkeit der Substanz begründet sein kann.«

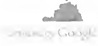
Die Analyse dieser Krystalle ergab Folgendes:

0·3863 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0226 *g* Wasser. Die wasserfreie Substanz (0·3637 *g*) lieferte 0·1295 *g* PbO.

| | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{18}O_{10}Pb$ | 625·03 | — | — |
| $2H_2O$ | 36·01 | 5·45% | 5·85% |
| | 661·04 | | |
| PbO (in der wasserfreien Substanz) | | 35·66 | 35·61 |

Das opiansaure Blei wird von Jodmethyl nur sehr schwer angegriffen. Bei dem ersten Versuch wurden 4·8 *g* entwässertes Salz mit Methylalkohol und dem anderthalbfachen der berechneten Menge Jodmethyl mehrere Stunden am Wasserbade gekocht, wobei fast völlige Lösung eintrat. Beim Abdestilliren eines Theiles des Methylalkohols schied sich etwas Jodblei aus. Der syrupöse Verdunstungsrückstand wurde durch Anrühren mit Benzol zum Krystallisiren gebracht und dann mit kaltem Benzol verrieben. Der grösste Theil blieb ungelöst und bestand aus opiansaurem Blei.

Die Benzollösung wurde durch Einengen von etwas in Lösung gegangenem Bleisalz befreit und dann mit Petroläther gefällt. Es fielen 0·2 *g* reiner Opiansäuremethyl-ψ-Ester (Schmelzpunkt 103—104°) heraus. Das Filtrat lieferte beim Verdunsten einen Rückstand, der 0·4 *g* wog und bei **71—96°**



schmolz. Ob er etwas wahren Ester enthielt, lasse ich dahingestellt, da die geringe Menge Isolirungsversuche aussichtslos machte.

Die Bildung von ψ-Ester bei dieser Reaction ist wohl auf die Anwesenheit des Methylalkohols zurückzuführen. Wahrscheinlich bildet sich nach der Gleichung

$$Pb(C_{10}H_9O_5)_2+2CH_3J+2CH_3OH =$$
$$= 2C_{10}H_{10}O_5+PbJ_2+2(CH_3)_2O$$

freie Opiansäure und Methyläther; die freie Opiansäure unterliegt dann der Einwirkung des kochenden Methylalkohols.

Um die Reaction zwischen Methylalkohol und freier Opiansäure auszuschliessen, wurde das getrocknete Bleisalz der Einwirkung von Methyljodid allein ausgesetzt. Bei $1^3/_4$ stündigem Kochen am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodmethyl tritt keine Reaction ein. Der nach dem Verdunsten des Jodmethyls bleibende Rückstand gibt an kaltes Benzol nur Spuren einer Substanz ab, die wasserlöslich und daher jedenfalls opiansaures Blei ist.

Bei vierstündigem Erhitzen des Bleisalzes ($3^3/_4$ *g*) mit überschüssigem Methyljodid in einer Einschmelzröhre auf 100° erhält man etwas wahren Opiansäureester. Der Röhreninhalt wurde zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit kaltem Benzol ausgezogen. Das Benzolunlösliche wurde mit Wasser gekocht, von ungelöstem Jodblei abfiltrirt und die wässerige Lösung eingeengt. Aus dem Auskrystallisirenden konnten neben etwas Jodblei opiansaures Blei und freie Opiansäure (feine Nadeln vom Schmelzpunkt 142—145, die sich mit Schwefelammonium nicht schwärzten) ausgelesen werden. Das Filtrat enthielt noch opiansaures Blei. Die Benzollösung lieferte beim Fällen mit Petroläther ein Gemisch von unreiner freier Opiansäure und von wahrem Opiansäuremethylester, dessen wohlausgebildete Krystalle leicht durch Auslesen gesammelt werden konnten; sie wogen 0·3 *g* und schmolzen bei 81—83°. Die von Jod etwas gefärbte Mutterlauge enthielt noch 0·42 *g* unreineren Ester (Schmelzpunkt 73—81°).

Es ist nicht anzunehmen, dass die Anwendung einer höheren Temperatur zu einer brauchbaren Darstellungsmethode

für den wahren Ester führt, da schon bei 100° Nebenreactionen zu einer nicht unerheblichen Bildung von freier Opiansäure führen. Immerhin aber steht der Verlauf der Einwirkung von Jodmethyl auf das Bleisalz mit der Annahme wohl im Einklang, dass der bei 83° schmelzende Ester die Constitution eines wahren Opiansäureesters besitzt.

### II. Einwirkung von methylschwefelsaurem Natron auf opiansaures Natron.

Das noch nicht beschriebene opiansaure Natron habe ich durch genaues Neutralisiren von Opiansäure mit Natriumcarbonat und Eindampfen erhalten. Die Lösung (aus 5 *g* Opiansäure) krystallisirt erst, wenn sie sehr concentrirt geworden ist; dann erstarrt sie zu einem strahligen Kuchen. Das Natronsalz gleicht also darin dem von mir[1] beschriebenen Kalisalz. Für die Analyse wurde ein Theil des noch feuchten Salzes auf einer Thonplatte an der Luft trocknen gelassen.

0·2128 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0413 *g* Wasser. Bei 130° bleibt das Gewicht constant. Die wasserfreie Substanz (0·1715 *g*) lieferte 0·0516 *g* $Na_2SO_4$.

| | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_9O_5Na$ | 232·12 | — | — |
| $3H_2O$ | 54·02 | 18·88% | 19·41% |
| | 286·14 | | |
| $C_{10}$ | 120·03 | — | — |
| $H_9$ | 9·03 | — | — |
| $O_5$ | 80·00 | — | — |
| Na | 23·06 | 9·93 | 9·76 |
| | 232·12 | | |

Beim Erhitzen von entwässertem opiansaurem und methylschwefelsaurem Natron mit Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° tritt keine Reaction ein, wohl aber bei 180°. Nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen war beim Öffnen der Röhre kein erheblicher Druck bemerkbar. Das ausgeschiedene Natriumsulfat

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 352 (1882).

wurde abfiltrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser angerührt und einen Tag stehen gelassen. Die wässerige Lösung enthielt dann opiansaures Natron und etwas wahren Opiansäuremethylester; ungelöst blieb unreiner Ester vom Schmelzpunkt 66—69°. Etwa ein Drittel der Opiansäure war esterificirt worden. Durch Auflösen des unreinen Esters in wenig Alkohol, Eingiessen in heisses Wasser und Kochen liess sich daraus Opiansäuremethylester vom Schmelzpunkt 81—83° rein darstellen, während beim Eindampfen der Mutterlauge Gemenge von unscharfem Schmelzpunkt (wahrscheinlich Gemenge von Ester und freier Opiansäure) erhalten wurden. Der nicht gereinigte Ester enthielt wahrscheinlich etwas $\psi$-Ester, dessen Bildung durch eine auf der Zersetzlichkeit der methylschwefelsauren Salze beruhende, zu freier Opiansäure als Zwischenproduct führende Nebenreaction leicht zu erklären ist. Als Darstellungsmethode kann dieses Verfahren ebenfalls nicht empfohlen werden.

### III. Einwirkung von Methylalkohol auf das Chlorid der Opiansäure.

Wie ich bereits in meiner letzten Mittheilung angegeben habe, erhält man aus Opiansäurechlorid und Methylalkohol je nach den Versuchsbedingungen wahren Ester oder $\psi$-Ester.

Das Chlorid der Opiansäure ist bereits von Prinz[1] und von Liebermann[2] dargestellt, aber nicht isolirt worden. Ich habe fünf Theile Opiansäure mit einem kleinen Überschuss von Phosphorpentachlorid (etwa sechs Theilen) verrieben, wobei sich bereits viel Chlorwasserstoff entwickelt, und das Gemisch in einem Kolben mit Luftkühlrohr ungefähr eine Stunde auf beiläufig 70° erwärmt. Die Masse schmilzt rasch zu einer hellrothen Flüssigkeit; nach Beendigung des Erhitzens erstarrt sie beim Abkühlen zu einem fast weissen Kuchen. Das so erhaltene Rohproduct wurde ohne Weiteres zur Esterdarstellung verwendet.

Die Anwendung eines Überschusses von Phosphorpentachlorid scheint unschädlich zu sein; wenigstens habe ich bei

[1] Journal für praktische Chemie, N. F., **24**, 371 (1881).
[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, **19**, 2287 (1886)



einem Versuch, in dem auf einen Theil Opiansäure $2^2/_3$ Theile Phosphorpentachlorid zur Anwendung gelangten, nach dem Behandeln mit Methylalkohol ebenfalls wesentlich Opiansäureester erhalten.

Das Verreiben darf nicht unterlassen werden, da sonst auch durch Erwärmen bis 100° das Zusammenschmelzen des Kolbeninhaltes nicht zu erzielen ist.

Erhitzen über 100° ist unzulässig; das Gemisch färbt sich dann dunkel. Bei einem Versuche habe ich im Kohlensäurestrom auf 110—120° erhitzt. Der fast schwarze harzige Kolbeninhalt gab nach der Behandlung mit Methylalkohol nur wenig Opiansäureester und Opiansäure. Daneben konnten zwei andere farblose Körper (wahrscheinlich Condensationsproducte) gewonnen werden. Der eine (nach verlustreicher Reinigung etwa 3% der angewendeten Opiansäure) schmilzt bei 272° und ist in heissem Alkohol und Eisessig, auch etwas in Wasser löslich. In warmer Kalilauge löst er sich ebenfalls; durch Ansäuern wird er gefällt. Der andere, in noch geringerer Menge erhaltene, schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 213°, ist in kalter concentrirter Kalilauge löslich und wird aus dieser Lösung auch nach dem Kochen durch Säuren unverändert ausgefällt; es ist daher jedenfalls kein Opiansäureanhydrid. Beide Körper lösen sich in concentrirter Schwefelsäure fast farblos; durch einen Tropfen Salpetersäure wird die Lösung roth gefärbt.

Einmal habe ich auch den Versuch gemacht, das Säurechlorid rein darzustellen, bin aber dabei ebensowenig zum Ziel gelangt, wie Prinz und Liebermann. Ich habe das Rohproduct mit Petroläther verrieben, das Ungelöste auf eine Thonplatte gestrichen und über Nacht bei vermindertem Druck im Exsiccator stehen lassen, dann in absolutem Äther gelöst, die geringen Mengen ungelöster und beim theilweisen Abdestilliren auskrystallisirender, in kalter Kalilauge unlöslicher Substanz beseitigt und die Lösung im Vacuum verdunsten lassen. Der weisse, sich im Exsiccator allmälig röthende Rückstand schmolz bei 79—81° und enthielt 11·5% Chlor (berechnet für Chlorid 15·5%), gab aber beim Behandeln mit Methylalkohol keine erheblichen Mengen Ester, dagegen eine Säure mit intensiv

blauer Eisenreaction. Es ist also wahrscheinlich Methyl aus einer Methoxylgruppe abgespalten worden.

Zur **Darstellung** des wahren **Opiansäuremethylesters** wird das erkaltete Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Opiansäure mit Methylalkohol (etwa 16 $cm^3$ für 1 *g* angewendete Opiansäure) übergossen. Es tritt unter Erwärmung, die durch Kühlung zu mässigen ist, Lösung ein. Man lässt die hellgelbe Flüssigkeit zwölf Stunden stehen und verdünnt hierauf mit dem doppelten Volum Wasser; dabei tritt geringe Trübung ein. Bald beginnt der Opiansäureester so gut wie rein in langen derben Nadeln auszukrystallisiren; nöthigenfalls kann die Krystallisation durch Einsaat eines Splitters des Körpers angeregt werden. Wenn nach längerem Stehen die über den Krystallen stehende Flüssigkeit sich geklärt hat, wird filtrirt. Der ausgeschiedene Ester wiegt ungefähr 70% vom Gewicht der angewendeten Opiansäure. Durch Ausäthern des Filtrats erhält man weitere Mengen von Opiansäuremethylester (15% der Opiansäure), gemengt mit freier Opiansäure (ebenfalls etwa 15%), die durch Verreiben mit kaltem sehr verdünntem Ammoniak zu trennen sind. Neben der Opiansäure finden sich geringe Mengen schmieriger Substanzen. Dieses Verfahren ist nach meinen Erfahrungen die bequemste Methode zur Darstellung des Opiansäuremethylesters.

Eine erhebliche Verminderung der oben vorgeschriebenen Alkoholmenge dürfte nicht zweckmässig sein. Ein Versuch, bei dem für 1 *g* Opiansäure 8 $cm^3$ Methylalkohol unter guter Kühlung hinzugefügt wurden, hat zwar dieselbe Ausbeute ergeben, wie oben angegeben. Bei einem zweiten Versuch mit der geringeren Alkoholmenge hingegen, bei welchem nicht gut gekühlt worden war, so dass sich der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzte, und bei dem ferner die methylalkoholische Lösung vor dem Wasserzusatz 2½ Tage gestanden war, wobei sie sich dunkler färbte, blieb eine geringe Menge einer bei 225—226° schmelzenden Substanz (wahrscheinlich Opiansäureanhydrid) ungelöst; durch fractionirte Fällung mit Wasser erhielt ich zuerst 1% der angewandten Opiansäure an ziemlich schmierigem wahrem Ester, dann in zwei Fractionen 47% $\psi$-Ester, aus der Ätherausschüttelung 23% $\psi$-Ester und 26% Opiansäure. Bei

einem anderen Versuche, in welchem auf 1 *g* Opiansäure nur 1·8 *cm*³ Methylalkohol angewendet wurden, trat unter lebhaftem Sieden und unter starker Chlorwasserstoffentwicklung Lösung ein; der Kolbeninhalt erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der mit der Pumpe filtrirt wurde. Das Auskrystallisirende war ψ-Ester (61% der angewendeten Opiansäure. Das Filtrat gab beim Fällen mit Wasser unreinen wahren Ester (ungefähr 30% der Opiansäure).

Diese Verhältnisse werden aufgeklärt durch die im folgenden Abschnitt mitzutheilenden Versuche.

## IV. Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol auf Opiansäure und ihre Methylester.

*a)* Verhalten des Opiansäuremethyl-ψ-Esters. 2 *g* Substanz wurden in 50 *cm*³ Methylalkohol gelöst; die Lösung wurde unter Erwärmen mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, mehrere Tage stehen gelassen und dann von einer geringen Menge Harz abfiltrirt. Das Filtrat wurde fractionirt mit Wasser gefällt. Die vier ersten Fractionen waren schmierig; durch Verseifung konnte daraus nur eine geringe Menge Opiansäure gewonnen werden, während die Hauptmasse allen Reinigungsversuchen widerstand. Die fünfte (letzte) Fraction erwies sich als unveränderter ψ-Ester. Durch Ausäthern des Filtrates wurde freie Opiansäure, verunreinigt durch eine Substanz mit violblauer Eisenreaction (Methylnoropiansäure?) und etwas ψ-Ester, verunreinigt durch eine weiche, in verdünntem Ammoniak wenig lösliche Substanz, erhalten.

*b)* Verhalten des Opiansäuremethylesters. Ein Versuch wurde ebenso wie beim ψ-Ester durchgeführt und lieferte auch dieselben Producte (Harze, etwas ψ-Ester, freie Opiansäure, eine Substanz mit violblauer Eisenreaction und eine weiche, in verdünntem Ammoniak wenig lösliche Substanz).

Die letzterwähnte Substanz gab in beiden Fällen beim Verseifen, Ansäuern und Ausäthern wieder ein schmieriges Product, ist also wahrscheinlich nicht unreiner Opiansäureester.

Vier weitere Versuche wurden in der Kälte ausgeführt, indem kalte Lösungen des Esters in Methylalkohol mit

kaltem, mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol versetzt wurden.

I. Versuch. 0·5 *g* Ester wurden in 5 *cm*³ Methylalkohol gelöst und mit 15 *cm*³ Chlorwasserstoff-Methylalkohol versetzt; es tritt Rothfärbung ein, die rasch bis zu einem fast undurchsichtigen Violett zunimmt. Nach 17¹/₂ Stunden wurde durch Wasser nur Schmieriges ausgefällt. Das Filtrat wurde ausgeäthert; der Äther enthielt ψ-Ester, Opiansäure und die erwähnte weiche Substanz.

II. Versuch. 3 *g* Ester wurden in 10 *cm*³ Methylalkohol gelöst und mit 10 *cm*³ Chlorwasserstoff-Methylalkohol versetzt, wobei Rothfärbung eintrat. Nach 25 stündigem Stehen wurde durch fractionirte Fällung mit Wasser schmieriges und 1·5 *g* unreiner ψ-Ester erhalten. Das Filtrat gab nach dem Ausäthern und Trennen mit kaltem verdünntem Ammoniak 0·75 *g* mit der weichen Substanz verunreinigten ψ-Ester und 0·31 *g* Opiansäure.

III. Versuch. Die Lösung von 0·5 *g* Ester in 15 *cm*³ Methylalkohol wurde mit 5 *cm*³ Chlorwasserstoff-Methylalkohol 17 Stunden stehen gelassen; es trat keine erhebliche Färbung ein. Wasser fällte nur sehr wenig Schmieriges. In den Äther giengen etwas unveränderter Ester, viel ψ-Ester, Opiansäure und die weiche Substanz.

IV. Versuch. Die Lösung von 0·5 *g* Ester in 10 *cm*³ Methylalkohol wurde mit 1 *cm*³ Chlorwasserstoff-Methylalkohol 22 Stunden stehen gelassen. Die Flüssigkeit blieb ungefärbt. Wasser fällte 0·23 *g* unveränderten Ester. Durch Ausschütteln mit Äther wurden 0·14 *g* unveränderter Ester und 0·04 *g* Opiansäure gewonnen.

Bei Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff wird also der Ester in geringem Masse verseift; bei steigendem Gehalt an Chlorwasserstoff nimmt die Verseifung zu, ausserdem findet Umlagerung in den isomeren ψ-Ester statt. Die daneben auftretende weiche Substanz könnte vielleicht das Acetal des Opiansäureesters enthalten. In sehr chlorwasserstoffreichen Lösungen findet ausserdem Verharzung, in der Wärme auch tiefergehende Zersetzung statt.

*c)* Verhalten der freien Opiansäure. 3 *g* Opiansäure wurden mit einem Gemisch von je 10 *cm*³ reinem und mit Chlor-

wasserstoff gesättigtem Methylalkohol übergossen. Nach einigen Stunden tritt unter Dunkelrothfärbung völlige Lösung ein. Nach 25 Stunden wurde fractionirt mit Wasser gefällt; die erste und vierte Fraction waren schmierig, die zweite und dritte gaben 1·47 *g* mit Schmiere verunreinigten ψ-Ester. Durch Ausäthern des Filtrates und Behandeln des Ätherrückstandes mit kaltem sehr verdünntem Ammoniak wurden 0·3 *g* Opiansäure und 0·87 *g* in Ammoniak Unlösliches (Schmelzpunkt 64—108°) erhalten. In letzterem konnten ψ-Ester und die weiche Substanz nachgewiesen werden; ausserdem dürften noch geringe Mengen Opiansäure dabei gewesen sein. Die bei diesem Versuch erhaltenen Producte sind also qualitativ und quantitativ identisch mit dem unter gleichen Bedingungen (II. Versuch) aus dem Opiansäuremethylester erhaltenen; Opiansäure wird durch methylalkoholische Salzsäure in den ψ-Ester verwandelt, die Reaction wird aber durch den entgegengesetzten Vorgang der Verseifung des ψ-Esters begrenzt.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich zunächst, dass der ψ-Ester gegen methylalkoholische Salzsäure beständiger ist, als freie Opiansäure und deren normaler Ester. Das steht in Einklang mit den von mir aufgestellten Formeln, denen zufolge nur der ψ-Ester keine Aldehydgruppe enthält. Die Überführung der Opiansäure in den ψ-Ester ist als Anlagerung von Methylalkohol an die Aldehydgruppe aufzufassen, gerade so wie bei der Einwirkung von kochendem reinem Methylalkohol auf Opiansäure; nur wird die Anlagerung in dem zuletzt mitgetheilten Versuch nicht durch erhöhte Temperatur, sondern durch die condensirende Wirkung des Chlorwasserstoffs bewirkt.

Die Umlagerung des wahren Esters in den ψ-Ester lässt sich in zweierlei Weise erklären. Entweder kann man annehmen, dass zuerst an die Aldehydgruppe Methylalkohol angelagert wird; dann könnte das gebildete Hydroxyl zusammen mit dem in der Carboxylgruppe stehenden Methyl wieder als Methylalkohol abgespalten werden, wobei die Bildung des Lactonringes stattfindet. Oder es könnte zuerst der Ester verseift und



dann die gebildete Opiansäure in den ψ-Ester übergeführt werden. Der mit dem Ester angestellte Versuch IV., bei welchem nur Verseifung, aber keine Umlagerung beobachtet wurde, scheint für die zweite Erklärung zu sprechen; doch ist zu beachten, dass kleine Mengen des ψ-Esters leicht der Beobachtung entgangen sein können.

---

Die Bildung von ψ-Ester aus Opiansäurechlorid und Methylalkohol erweist sich nunmehr zweifellos als eine secundäre Reaction, wie dies nach den aufgestellten Formeln beider Ester zu erwarten war. Sie tritt nur ein, wenn zu dem (Phosphoroxychlorid enthaltenden) Säurechlorid wenig Methylalkohol hinzugefügt wird. In diesem Falle enthält die Lösung viel Chlorwasserstoff, der dann die Umlagerung des normalen Esters bewirkt. Ebenso erklärt der verseifende Einfluss der methylalkoholischen Salzsäure, warum immer auch freie Opiansäure in erheblichen Mengen zurückgebildet wird.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass alkoholische Cyankaliumlösung die gleiche Wirkung hat wie chlorwasserstoffhaltiger Methylalkohol. Wenn dieses Reagens wirklich die Umlagerung des normalen Esters in ψ-Ester bewirkt, so wäre der Umstand erklärt, dass beide Opiansäureester mit alkoholischem Cyankalium Tetramethoxydiphtalyl liefern.[1] Ich werde auf diesen Punkt gelegentlich der Versuche über die Anlagerung von Blausäure an die beiden Ester zurückzukommen haben.

Das Verhalten beider Opiansäureester gegen chlorwasserstoffhaltigen Methylalkohol erklärt endlich auch, warum die gewöhnliche Esterificirungsmethode (Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung) bei der Opiansäure keine befriedigenden Ergebnisse gibt. Nitroopiansäure[2] und Bromopiansäure[3] werden unter gleichen Umständen leicht esterificirt. Wahrscheinlich sind beide Körper stärkere Säuren, deren Ester schwerer verseift werden. Die entstehenden Ester

[1] Monatshefte für Chemie, 13, 263 (1892).

[2] **Prinz**, Journal für praktische Chemie, N. F., 24, 358 (1881).

[3] **Tust**, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 25, 1996 (1892).

sind vermuthlich ψ-Ester; wenigstens wird nach Prinz Nitroopiansäureäthylester durch kochendes Wasser leicht verseift.

---

Das wesentlichste Ergebniss der mitgetheilten Untersuchungen besteht in der Erkenntniss, dass alle beobachteten Entstehungsweisen des bei 103° schmelzenden Opiansäuremethyl-ψ-Esters auf die Anlagerung von Methylalkohol an die Aldehydgruppe der Opiansäure zurückgeführt werden können, während bei Ausschluss solcher Nebenreactionen immer der bei 83° schmelzende Ester entsteht. Hiedurch werden die den beiden Estern zugeschriebenen Formeln in wünschenswerther Weise bestätigt.

---

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## XIX. SITZUNG VOM 6. OCTOBER 1892.

Herr Vicepräsident Hofrath Dr. J. Stefan führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen.

Hierauf gedenkt der Vorsitzende des Verlustes, welchen die Akademie und speciell diese Classe durch das am 30. August l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrath und emerit. Professor Dr. Anton Winckler erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Den 42. Jahrgang des Almanach der kaiserlichen Akademie für das Jahr 1891; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1892, Bd. 101: Abtheilung I, Heft V—VI (Mai—Juni); Abtheilung II. a, Heft IV—V (April—Mai) und Heft VI (Juni); Abtheilung II. b, Heft VI—VII (Juni—Juli); dann das Register zu den Bänden 97 bis 100 der Sitzungsberichte und die

Monatshefte für Chemie, Jahrgang 1892, Bd. 13: Heft VII (Juli) und VIII (August); ferner den eben erschienenen ersten Band (Jahrgang 1880) dieser Publication, von welcher eine Neuauflage der ersten sechs Bände durch anastatisches Verfahren bei der Buchhandlungsfirma Mayer & Müller in Berlin veranstaltet wurde.

Für die Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern sprechen ihren Dank aus die Herren Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz und Prof. Dr. Friedrich Becke in Prag.

Herr Prof. Dr. Ludwig v. Graff in Graz dankt für die ihm zu einer zoologischen Forschungsreise nach den Tropen behufs Vollendung des II. Bandes seiner Monographie der Turbellarien bewilligte Subvention.

Das k. k. Ackerbau-Ministerium übermittelt ein Exemplar der im Auftrage desselben herausgegebenen Publication: »Montan-geologische Beschreibung des Přibramer Bergbau-Terrains und der Verhältnisse in der Grube nach dem gegenwärtigen Stande des Aufschlusses in diesem Terrain«.

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus überreicht die Fortsetzung des von ihm herausgegebenen Werkes: »Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest«, Bd. X, Heft I.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Ergänzungen zu den Mittheilungen über Projectile«.

Die Herren Oberlehrer J. Elster und H. Geitel vom herzogl. braunschweigischen Gymnasium zu Wolfenbüttel übersenden eine Abhandlung, betitelt: »Elmsfeuerbeobachtungen auf dem Sonnblick«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über chemische Äquivalenz«, von P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
2. »Das periodische Gesetz«, von Dr. G. C. Schmidt in Eberswalde (Preussen).

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Fritz Obermayer in Wien vor,



welches die Aufschrift führt: »Chemische Studien über Eiweiss«.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt als Fortsetzung seiner photographischen Mondarbeiten eine Copie der 20fach vergrösserten Zeichnung der Mondwallebene »Vendelinus«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (5. Fortsetzung).

Der Secretär berichtet, dass die diesjährige wissenschaftliche Expedition S. M. Schiffes »Pola« am 16. August den Centralhafen von Pola verlassen hat und bringt die bis jetzt vom Commando des Expeditions-Schiffes im Wege der hohen Marine-Section an die kaiserl. Akademie gelangten telegraphischen Mittheilungen zur Kenntniss.

Zugleich theilt der Secretär ein Schreiben des Leiters der wissenschaftlichen Arbeiten der Expedition, Herrn Hofrath Director F. Steindachner, ddo. Port Said, 6. September mit, welches mit einem vorläufigen Bericht von dem Mitgliede des wissenschaftlichen Stabes, Herrn Prof. J. Luksch, ddo. Alexandrien, 30. August eingelangt ist.

Weiter theilt der Secretär die ihm neuerlich zugekommenen Berichte des Herrn Dr. C. Diener über die geologische Expedition in den Himalaya, sowie den Inhalt eines an das w. M. Herrn Oberbergrath E. v. Mojsisovics gelangten hierauf bezüglichen Schreibens des Dr. Diener im Auszuge mit.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

K. k. Ackerbau-Ministerium, Montan-geologische Beschreibung des Přibramer Bergbau-Terrains und der Verhältnisse in der Grube nach dem gegenwärtigen Stande

des Aufschlusses in diesem Terrain. Herausgegeben im Auftrage dieses Ministeriums von der k. k. Bergdirection in Přibram. Redigirt vom k. k. Oberbergrathe Wilhelm Göbl. (Mit 1 Karte und 9 Tafeln.) Wien, 1892; 4°.

Technische Hochschule in Karlsruhe, Festschrift zum Jubiläum der vierzigjährigen Regierung Seiner königlichen Hoheit des Grossherzogs Friedrich von Baden. Karlsruhe, 1892; 4°.

# Über ein neues Doppelsalz und seine Existenzbedingungen in Berührung mit Wasser

von

**W. Meyerhoffer.**

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)

Auf der Naturforscherversammlung in Bremen (1890) legte ich neben anderen Cupridoppelsalzen auch ein in granatrothen Nadeln krystallisirendes Präparat vor, als dessen Zusammensetzung ich $CuCl_2$, LiCl angab.[1]

Vor einiger Zeit hat Herr Chassevant[2] eine gleich gefärbte Doppelverbindung dargestellt, deren Analyse die Formel $CuCl_2$, LiCl, $3H_2O$ ergab, welche hernach zu $2CuCl_2$, 2LiCl, $5H_2O$ berichtigt wurde. Dies gab Veranlassung zu einer eingehenden Untersuchung dieses Doppelsalzes.

## *A)* Allgemeiner Theil.

Das Studium der Molekülverbindungen hat in neuerer Zeit eine selbständige und eigenartige Systematik erlangt. Ich werde die Merkmale derselben weiter unten zusammenfassen, will aber gleich hier das erste hervorheben: Während man auf anderen Gebieten der Chemie den zu untersuchenden Körper erst herstellen muss, kann bei den Molekülverbindungen ein grosser Theil der Untersuchung durchgeführt werden, ohne dass man die Zusammensetzung der Verbindung zu kennen braucht. Es ist dies die Kenntniss der Löslichkeitsverhältnisse,

---

[1] Verhandlungen, 1890, S. 105.

[2] Comptes Rendus, CXIII, 646, 1891.

welche bei anderen chemischen Körpern von nur beiläufiger Wichtigkeit, bei Molekülverbindungen ein integrirender Bestandtheil der Untersuchung geworden ist.

## 1. Über die Löslichkeit einer Molekülverbindung bei einer bestimmten Temperatur.

Der Frage nach der Löslichkeit einer Molekülverbindung, etwa eines Doppelsalzes, muss die vorausgehen, ob das Doppelsalz vom Wasser zersetzt wird oder nicht. Nur im letzteren Falle kann eine an reinem Doppelsalz gesättigte Lösung entstehen. Tritt hingegen durch Wasserzusatz Zersetzung ein, so wird die Lösung nunmehr gesättigt sein an Doppelsalz + Componente. Schliesslich ist noch eine dritte gesättigte Lösung denkbar, nämlich die mit Doppelsalz + der anderen Componente in Berührung befindliche.

Bezeichnen wir die beiden Componenten mit $A$ und $B$, das Doppelsalz mit $\overline{AB}$.

Man bringt nun die beiden Einzelsalze in Lösung, und zwar in jenem Verhältniss, in welchem sie zum Doppelsalz zusammentreten.

Um alle Möglichkeiten zu berücksichtigen, werden wir auch annehmen, dass hierüber keinerlei Anhaltspunkte vorliegen und diesen Fall hernach abgesondert erörtern.

Unsere Untersuchungsmethode besteht in eine Einengung bei constanter Temperatur (etwa auf dem Wasserbade) und Beobachtung der successiven Krystallisationen.

I. Scheidet sich bei der Einengung sofort das Doppelsalz aus, so folgt daraus, dass dasselbe vom Wasser nicht zersetzt wird. Dann existirt bloss eine Krystallisationsphase:

Ausscheidung des Doppelsalzes bis zur vollständigen Vertreibung des Wassers.

II. 1°. Scheidet sich zuerst eine Componente $A$ ab, so folgt daraus, dass $\overline{AB}$ durch Wasserzusatz $A$ abspaltet, wodurch natürlich die mit $\overline{AB}+A$ in Berührung befindliche Lösung reicher ist an $B$, als der Formel $\overline{AB}$ entspricht. Es sei das Verhältniss der Einzelsalze in der — immer bei derselben Temperatur — gesättigten Lösung $A : mB$, wobei $m > 1$. Die erste

Krystallisation besteht also in der Abscheidung von $A$, bis die Lösung die Salze im Verhältniss $A : mB$ enthält.

2°. Beim weiteren Einengen scheidet sich $\overline{AB}$ aus, und erst jetzt wird die Lösung zu einer gesättigten, deren Kennzeichen darin besteht, dass Einengung (oder Verdünnung) keine Änderung der Concentration hervorruft. (Dies galt bei Phase 1° noch nicht, die Lösung war also nicht gesättigt, obwohl sie mit einem festen Körper in Berührung stand und durch Schütteln oder Rühren ihre Zusammensetzung nicht geändert hätte.) Beim Einengen müssen hier also die Salze im Verhältniss $1 \cdot m$ austreten. Daraus folgt aber, dass das am Boden liegende Salz $A$ allmählich verschwindet, indem es sich mit dem Überschuss von $B$ — welcher $\{m-1\}$ beträgt — zu $\overline{AB}$ vereinigt. In der zweiten Krystallisationsphase scheidet sich also Doppelsalz aus, die früher auskrystallisirte Componente $A$ verschwindet, bis endlich mit dem Weggang der letzten Wassertheilchen reines, trockenes Doppelsalz (eventuell mit seinem Krystallwasser) zurückbleibt. Hätte man aber am Schluss der ersten Phase das Salz $A$ theilweise entfernt, so wird der Ausgang dieser Krystallisation ein anderer. Dann verschwindet nämlich unter Doppelsalzbildung der Rest des Salzes $A$ und schliesslich bleibt reines Doppelsalz am Boden der gesättigten Lösung, in der noch immer die Salze im Verhältniss $A : mB$ stehen.

3°. Beim weiteren Einengen wird nicht, wie man zunächst annehmen könnte, die Componente $B$ zur Ausscheidung gelangen. Denn dann würde die Lösung wieder eine gesättigte sein, und zwar in Bezug auf $\overline{AB}+B$. Dieselbe hat aber von vorneherein eine durch die Versuchstemperatur gegebene Concentration, die wir durch $A : MB$ ausdrücken können, wobei für gewöhnlich $M > m$. Um zu diesem Verhältniss zu gelangen, muss der relative Gehalt an $B$ in der Lösung wachsen, was durch Austritt von Doppelsalz erreicht wird. In der dritten Phase wird also reines Doppelsalz ausgeschieden werden, und zwar so lange bis in der gesättigten Lösung das Verhältniss $A : mB$ sich bis nach $A : MB$ verschoben hat.[1]

[1] Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass auch ein Fall bekannt ist, bei welchem innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles

4°. Nunmehr scheidet sich die Componente $B$ ab, die Lösung ist wieder eine gesättigte und erstarrt beim fortgesetzten Einengen zu einem trockenen Gemenge von $\overline{AB} + B$.

---

Wir haben nun noch den Fall zu erörtern, dass die Zusammensetzung des Doppelsalzes unbekannt ist. Wir bringen jetzt beliebige Mengen von $A$ und $B$ in Lösung. Wird nun das Doppelsalz bei der Temperatur vom Wasser nicht zersetzt, so wird sich je nach Grösse des Überschusses des einen Bestandtheils entweder erst die Componente, hierauf Doppelsalz + Componente, oder erst Doppelsalz, hierauf Doppelsalz + Componente bis zum völligen Eintrocknen ausscheiden. Wird aber das Doppelsalz von Wasser zersetzt, so gilt wieder das unmittelbar vorangehende für den Fall, dass wir einen Überschuss der leichter löslichen Componente, also derjenigen, welche bei der Zersetzung nicht ausgeschieden wird, genommen haben. Hätten wir einen Überschuss der anderen Componente gewählt, so wären wir ganz auf die sub II betrachteten Krystallisationen gestossen.

## 2. Über die Reindarstellung eines Doppelsalzes auf nassem Wege.

Wird ein Doppelsalz von Wasser nicht zersetzt, so ist seine Darstellungsweise durch einfache Krystallisation sofort bewerkstelligt. Tritt hingegen durch Wasserzusatz eine Zersetzung ein, so könnten wir die sub II angeführten Betrachtungen hiefür verwerthen, indem, wie wir ausführten, während der dritten Phase

---

$M < m$, nämlich in dem von Schreinemakers untersuchten Doppelsalz $PbJ_2$, $2\,KJ$, $2 \cdot 5\,H_2O$, vom kryohydratischen Punkte bis 69°. Dann wird in der dritten Phase das Doppelsalz beim Einengen nicht auskrystallisiren, sondern in Lösung gehen, bis der Werth von $M$ erreicht ist. In diesem Falle existirt auch ein singulärer Punkt bei 69 , wo nämlich $M = m$. Bei dieser Temperatur eingeengt, ändert sich die Menge des am Boden befindlichen Doppelsalzes eine Zeit lang überhaupt nicht.

Diese Thatsache zeigt, dass man von Löslichkeiten eigentlich nur da sprechen sollte, wo wirkliche gesättigte Lösungen vorliegen. Sonst beweist der vorliegende Fall, dass bei ein und derselben Temperatur (69°) eine ganze Reihe verschiedener Löslichkeiten auftreten können. (Siehe Meyerhoffer, Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, 641.)



nur reines Doppelsalz auskrystallisirt. Es ist aber nicht einmal nöthig, diesen Weg der successiven Krystallisationen einzuschlagen. Es genügt vielmehr die Kenntniss zweier Löslichkeiten, um reines Doppelsalz auf nassem Wege darzustellen. Es sind dies die Löslichkeiten der Systeme $\overline{AB}+A$ und $\overline{AB}+B$, also des Doppelsalzes + je einer Componente. Nennen wir wieder das Verhältniss der Einzelsalze in der ersten gesättigten Lösung $m$, in der zweiten $M$, so handelt es sich mehr darum, irgend einen Punkt der dritten Phase, also eine Lösung zu realisiren, in der $A : B$ im Verhältniss $1 : m'$ steht, wobei $m < m' < M$. Es können also für $m'$ viele Werthe gewählt werden, aber zu jedem gehört eine ganz bestimmte Menge von Wasserzusatz. Um diesen zu berechnen, sei bemerkt, dass während der dritten Phase sich nicht bloss das Verhältniss von $A : B$ verschiebt (nämlich von $m$ bis $M$), sondern auch das Verhältniss von $A$ (und dadurch auch von $B$) zum Wasser. Nennen wir $C$ und $C'$ die Mengen Wasser, welche zur Lösung von (1 Mol. $A + m$ Mol. $B$) respective 1 Mol. $A + M$ Mol. $B$) erforderlich sind, und welche Werthe durch die oben angegebenen zwei Löslichkeitsbestimmungen erhalten werden, so liegt die jetzt zu wählende Menge Wassers $W$ in demselben Verhältniss zwischen $C$ und $C'$, als $m'$ zwischen $m$ und $M$. Wir haben bisher keine Anhaltspunkte darüber, ob sich $W$ und $m'$ proportional ändern oder nicht; da aber ein beträchtlicher Spielraum übrig ist, so kommt es auch darauf nicht sonderlich an. Gehört also eine bestimmte Menge Wasser dazu, um $(A + m'B)$ in Lösung zu bringen, so ist jedoch die Menge des Doppelsalzes, welche am Boden dieser Lösung liegt, eine beliebige. Insgesammt haben wir, um $x$ Moleküle reines Doppelsalz $\overline{AB}$ am Boden der Lösung zu erhalten, zusammenzubringen:

$(x+1)$ Mol. : $A$
$(x+m')$ Mol. : $B$
$W$ Mol. Wasser.

Enthält das Doppelsalz Krystallwasser, so muss die für $x$ Moleküle desselben nothwendige Wassermasse extra zu $W$ hinzugefügt werden. Dies System wird, einige Zeit lang bei

derselben Temperatur umgerührt, reines, von den Componenten freies Doppelsalz am Boden liegen haben.

Auf folgenden Umstand muss noch geachtet werden. Die mit dem reinen Doppelsalze in Berührung befindliche Lösung hat bei Zersetzung des Salzes durch Wasser niemals die Zusammensetzung $A : B$. Die Reindarstellung des Doppelsalzes (durch Abfiltriren, Pressen zwischen Fliesspapier, Trocknen auf Thonplatten etc.) — mit reinem Wasser darf wegen der Zersetzung natürlich nicht nachgewaschen werden — wird um so leichter sein, je näher die Zusammensetzung der Mutterlauge der des reinen Doppelsalzes ist. Zu diesem Zwecke wird man also $m'$ möglichst nahe an $m$ wählen. Im Grenzfalle $m' = m$ gelangen wir an den Schlusspunkt der zweiten Phase, wo ebenfalls reines Doppelsalz am Boden liegt; nun wird man aber $m'$ lieber etwas grösser als $m$ wählen, um den Fehlern bei den Löslichkeitsbestimmungen etc. einigen Spielraum zu lassen, indem bei der Wahl von $m' = m$ leicht Doppelsalz vermischt mit etwas $A$ auftreten könnte. Die abfiltrirte Lösung kann wieder zur Darstellung von Doppelsalz benützt werden, indem man abermals $x$ Moleküle $A$ und $x$ Moleküle $B$ respective mit der nöthigen Krystallwassermenge einträgt.

Um alle möglichen Fälle zu erwähnen, wollen wir auch wieder noch die Eventualität berücksichtigen, dass die Zusammensetzung des Doppelsalzes gänzlich unbekannt ist. Wir stellen dann zunächst wieder zwei Löslichkeitsbestimmungen an, indem wir einmal $A$ mit einem sehr grossen Überschuss von $B$, das zweitemal $B$ mit einem sehr grossen Überschuss von $A$ mit einer relativ geringen Menge von Wasser in Berührung bringen, umrühren und die Zusammensetzung der beiden gesättigten Lösungen bestimmen. Gesetzt, wir hätten in der ersten Lösung das Verhältniss $A : 6B$, in der zweiten $A : 2B$ gefunden, so ist es fraglich, ob das Salz vom Wasser zersetzt wird oder nicht. Denn seine Zusammensetzung könnte sein $\overline{AB}$, mit $A$ als schwer löslicheren Bestandtheil, oder etwa $\overline{A + B}$. Im ersteren Falle enthielten beide Lösungen mehr $B$ als der Formel entspricht, es ist also Zersetzung eingetreten. Im zweiten Falle enthielte die mit Doppelsalz + $B$ in Berührung befindlich gesättigte Lösung mehr $B$, hingegen die an Doppelsalz + $A$ gesättigte mehr $A$



als der Formel entspricht, was ein sicheres Merkmal dafür ist, dass keine Zersetzung eintritt.

Die beiden Löslichkeitsbestimmungen lassen also bei Unkenntniss der Doppelsalzformel beide Möglichkeiten offen. Man kann sich hier einmal durch Probekrystallisationen von $A+3B$, $A+4B$, etc. helfen, indem die successiven Phasen hierüber Aufschluss geben, oder man kann, ganz wie früher, wieder einen arithmetischen Mittelwerth der beiden Coëfficienten von $B$ (hier etwa 4) wählen, und zum System $A+4B$, die wie oben zu berechnende Wassermenge $W$ hinzufügen. Nun kennt man aber die Zusammensetzung des Doppelsalzes nicht, weiss also nicht, ob man in die Lösung $x$ Moleküle $(A+B)$ oder auf $xA$ etwa $4xB$ einzutragen hat. Um diese Unsicherheit ihrer Folgen zu berauben, wird man $x$ im Verhältniss zu $W$ klein wählen. Dann kann man getrost $x$ Moleküle $(A+B)$ eintragen, weil, wenn selbst die Zusammensetzung des Doppelsalzes z. B. $\overline{A\,4\,B}$ wäre, die Entnahme der $3x$ Moleküle $B$ aus der grossen Menge der Lösung nur eine unbedeutende Verschiebung von $m'$ (in unserem Falle 4) nach sich ziehen würde.

Die bisherigen Betrachtungen haben uns den Weg gezeigt, auf Grund zweier Löslichkeitsbestimmungen bei einer Temperatur reine Doppelsalze herzustellen. Betrachten wir nun noch die Resultate, welche sich aus der Kenntniss der Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen ergeben.

### 3. Löslichkeiten von Doppelsalzen bei verschiedenen Temperaturen.

Alle Zustandsänderungen, die ein Körper erfährt, spiegeln sich in seiner gesättigten Lösung wieder. Dies gilt ganz speciell von den Molekülverbindungen, bei denen die Beziehungen zwischen Variation der Löslichkeit und Zuständen der am Boden liegenden Körper in ein förmliches System gebracht worden sind. Wir beschränken uns hier auf Doppelsalze.

Die Reactionen, welche ein Doppelsalz erleidet, und welche mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen in quantitativer Weise untersucht und graphisch zum Ausdruck gebracht werden können, sind folgende:

1⁰ Aufnahme oder Abspaltung von Krystallwasser, und

2⁰ Bildung aus seinen Componenten oder Spaltung in dieselben.

Bisweilen treten 1⁰ und 2⁰ gleichzeitig auf, ferner kann bei 2⁰ noch die Componente eines Doppelsalzes selbst ein Doppelsalz sein.

Bezüglich 1⁰ ist nun zu beachten, dass jedes Hydrat, also auch jedes Doppelsalzhydrat eine eigene Löslichkeitscurve besitzt. Jedes Hydrat geht bei einer ganz bestimmten Temperatur (Umwandlungstemperatur) in das nächst niedere Hydrat über und bei derselben Temperatur weisen auch die Löslichkeitscurven beider Hydrate einen Schnittpunkt auf, der nicht bloss in der plötzlichen Änderung des Verlaufes der Löslichkeitscurve, sondern noch besser in dem Umstand zu Tage tritt, dass man regelmässig die eine, bisweilen aber auch die andere Curve über den Schnittpunkt hinaus verfolgen kann (labile gesättigte Lösungen, auch übersättigte Lösungen genannt).[1]

[1] Man verdankt den fundamentalen Satz, dass jedem Hydrat eine eigene Löslichkeitscurve zukommt, Henry Loewel (Ann. de chimie et de physique [3] Band 29, 33, 43, 49), welcher die hier obwaltenden Verhältnisse an den Hydraten des Natriumsulfats und des Natriumcarbonats auf das Lichtvollste klargelegt hat. Trotzdem wird bis auf den heutigen Tag von der »Eigenthümlichkeit des Natriumsulfats« gesprochen, man sehe z. B. Kraut Gmelin, 6. Aufl., Natrium, S. 187: »Das Natriumsulfat zeigt also zwischen 18°—26° drei verschiedene Löslichkeiten.« Die Ursache dieser, mit seltener Zähigkeit fortbestehenden, Unklarheit ist lediglich im chemischen Sprachgebrauch zu suchen, nach welchem die Hydrate immer noch durch den blossen Namen des anhydrischen Salzes ausgedrückt, die Zahl der mitkrystallisirenden Wassermoleküle aber nur so nebenher, etwa wie die Krystallform, erwähnt werden. Ihre Erklärung findet diese Eigenthümlichkeit in dem Umstande, dass die ältere anorganische Chemie auf wesentlich analytischer Grundlage aufgebaut war und in ihrer Nomenclatur sich vorwiegend von analytischen Gesichtspunkten beherrschen liess. Dem ausschliesslich mit wässerigen Lösungen operirenden Analytiker kommt es aber auf den Wassergehalt der Körper nicht sonderlich an. Hiezu kommt noch der Umstand, dass bei gewöhnlicher Temperatur meist nur ein Hydrat existenzfähig ist, eine Verwechslung also nur zwischen dem und dem anhydrischen Salze möglich war. Dies ist jetzt anders geworden und es empfiehlt sich dringend, eine exacte Nomenclatur einzuführen. Die Anzahl der Krystallwassermoleküle muss in dem Namen der Verbindung mit aufgenommen werden. Von jedem anderen als dem rein analytischen Standpunkte sind $Na_2SO_4$ und $H_2O$ in der Verbindung $Na_2SO_4$, $10H_2O$ vollständig gleichwerthig, und

Wie die Bildung von neuen Hydraten, so findet auch Zerfall oder Bildung von Doppelsalzen stets bei einer ganz bestimmten Temperatur statt, so dass auf der einen Seite derselben nur die Componenten, auf der anderen nur das Doppelsalz existenzfähig ist.[1]

In allen bisher untersuchten Fällen ist aber ein solcher Vorgang mit einer gleichzeitigen Wasseraufnahme oder Abgabe verbunden, so dass das eine System nicht in fester Form, sondern mit der entsprechenden Wassermenge, also als gesättigte Lösung erscheint. Nimmt man von vornherein noch mehr Wasser als zur Krystallwasserbildung erforderlich, so findet dadurch etwa keine Verschiebung der Umwandlungstemperatur statt, nur wird das entstehende krystallwasserhaltige System ebenfalls mit einer gesättigten Lösung in Berührung sein. Diese beiden Lösungen sind nun von gleicher Zusammensetzung, und um die Umwandlungstemperatur zu finden, genügt es, sowie oben bei den Hydraten, die Löslichkeitscurven beider Systeme zu bestimmen, ihr Schnittpunkt ist die gesuchte Umwandlungstemperatur.

Entsteht nun ein Doppelsalz am Boden einer gesättigten Lösung, — welcher Fall bei von Wasserabgabe begleiteter Bildung derselben aus den Componenten mit Nothwendigkeit eintritt, — so kann unmittelbar nach der Umwandlung niemals reines Doppelsalz allein, sondern nur in Begleitung der schwerlöslichen Componente am Boden liegen. Unter letzterer verstehen wir diejenige, welche vor der Umwandlung, — wo also noch beide Componenten getrennt am Boden liegen — in einem relativ zur Doppelsalzformel geringeren Masse gelöst wird als die andere. Denn vor der Umwandlung enthält die Lösung z. B. mehr $B$ als $A$, falls $A$ und $B$ die Componenten sind, weil die Löslichkeiten zweier Körper bei gemeinschaftlicher Lösung im Allgemeinen verschieden sind. Die neu entstehende, an dem

---

wenn wir Natriumsulfat sagen und Glaubersalz meinen, begehen wir genau denselben Fehler, wie wenn wir anstatt Calcit, Kalk sagen, indem wir bei beiden den flüchtigen, dissociationsfähigen Bestandtheil vernachlässigen.

[1] Man verdankt diesen Satz J. H. van't Hoff, welcher auch zuerst auf die Analogie der von Loewel untersuchten Deshydratationen mit anderen bei bestimmter Temperatur vor sich gehenden reversiblen Vorgängen (Schmelzprocesse, allotrope Umwandlungen etc.) hingewiesen hat.

Doppelsalz gesättigte Lösung muss bei der Umwandlungstemperatur die gleiche Zusammensetzung zeigen, es kann also durch die Umwandlung niemals blosses Doppelsalz entstehen, weil sonst die Lösung ebensoviel $A$ als $B$ enthielte. Da nun mehr $B$ vorhanden ist, so besagt das, dass das Doppelsalz bei dieser Temperatur vom Wasser zersetzt wird und $A$ abscheidet. Die bei der Umwandlung entstehende Lösung ist somit gesättigt an $\overline{AB}+A$. Es kann aber bei derselben noch eine zweite Lösung von gleicher Zusammensetzung entstehen, falls nämlich früher die Componente $B$ im grossen Überschuss anwesend war. Dann wird $A$ bei der Umwandlung zur Bildung von $\overline{AB}$ aufgebraucht und die entstehende Lösung ist gesättigt an $AB+B$. Bei der Umwandlungstemperatur schneiden sich also drei Löslichkeitscurven.

Verfolgen wir nun die Curve von $AB+A$. Entfernen wir uns von der Umwandlungstemperatur, so wird der Überschuss von $B$ über $A$ in der Lösung immer geringer, schliesslich wird $B = A$.

Von diesem Momente erst kann reines Doppelsalz aus der Lösung auskrystallisiren. Denn würde auch hier $AB$ vom Wasser unter Abscheidung von $A$ zersetzt werden, so hätten wir wieder das System $\overline{AB}+A$ mit mehr $B$ als $A$ in der Lösung, was unserer Voraussetzung widerspricht. Das Intervall zwischen der Umwandlungstemperatur und derjenigen, bei welcher das Doppelsalz durch Wasser nicht mehr zersetzt wird, ist »Umwandlungsintervall« genannt worden, und zwar bildet erstere Temperatur das »untere«, letztere das »obere« Ende des Umwandlungsintervalles. Je nachdem die beiden Componenten bei niederer oder bei höherer Temperatur als das Doppelsalz existenzfähig sind, wird das obere Ende des Umwandlungsintervalles mit steigender oder fallender Temperatur erreicht werden (positives oder negatives Umwandlungsintervall).

Man sieht leicht ein, dass diese verschiedenen Temperaturstrecken durch die Zahl von gesättigten Lösungen gekennzeichnet werden, welche beide Componenten zu bilden im Stande sind.

1⁰. Jenseits vom Umwandlungsintervall ist nur **eine** gesättigte Lösung $A+B$ vorhanden.



2°. Innerhalb des Umwandlungsintervalles existiren zwei gesättigte Lösungen $\overline{AB}+A$ und $\overline{AB}+B$.

3°. Oberhalb des Umwandlungsintervalls endlich sind drei Lösungen möglich, nämlich: $\overline{AB}$, $\overline{AB}+A$ und $\overline{AB}+B$. Es sind nur zwei Doppelsalze mit allen diesen Temperaturintervallen bekannt.

Astrakanit $MgSO_4, Na_2SO_4 4H_2O$[1], Umwandlungstemperatur 21°. Die gesättigte Lösung: $MgSO_4, 7H_2O+Na_2SO_4$ $10H_2O$ von niederer Temperatur bis 21°.

Die beiden Lösungen $D+MgSO_4$, $7H_2O$ und $D+Na_2SO_4$ $10H_2O$ von 21°—25·5°.

Ausser diesen beiden noch reine Doppelsalzlösung von 25·5° ab.

Cuprikaliumchlorid $CuCl_2$, HCl,[2] Umwandlungstemperatur 56°. Hier sind die beiden Componenten $CuCl_2$, $2H_2O$, 2KCl und $CuCl_2$, $2H_2O$. Erstere, ebenfalls ein Doppelsalz, ist die schwer löslichere. Bekannt sind: Gesättigte Lösung von $CuCl_2$, $2H_2O$, $2KCl+CuCl_2$, $2H_2O$ von 0°—56°.

Zwei gesättigte Lösungen: $D+CuCl_2$, $2H_2O$, 2KCl und $D+CuCl_2$, $2H_2O$ von 56°—72°.

Drei gesättigte Lösungen von 72° ab.

Bei anderen Doppelsalzen sind alle drei Temperaturintervalle nicht bekannt. Häufig tritt der Fall ein, dass die Lösung $(A+B)$ nicht realisirt werden kann, weil der kryohydratische Punkt das untere Ende des Umwandlungsintervalls ist. ($CuCl_2$, $2H_2O$, 2KCl u. A. m.)

Nach den niederen Temperaturen hinunter können die Löslichkeiten bis zu den kryohydratischen Punkten verfolgt werden. Bei steigender Temperatur hingegen sind mannigfaltige Zustandsänderungen denkbar. Es kann Deshydratation des Doppelsalzes eintreten (Astrakanit), oder es kann das Doppelsalz in ein neues Umwandlungsintervall gelangen, indem es nunmehr die zweite Componente abspaltet, was beim Doppelsalz $Pb_2$ 2KJ, $2·5H_2O$ stattfindet, welches in Berührung mit

---

[1] Van't Hoff und van Devember, Zeitschrift für physikalische Chemie, I., 187, H. W. Bakhuis Roozeboom, daselbst II. 513.

[2] W. Meyerhoffer, Zeitschrift für physikalische Chemie III, 336; V, 92; vergl. auch Vriens daselbst VII, 194.

Wasser unterhalb 144° $PbJ_2$, oberhalb 203° aber KJ abspaltet.[1] Bisweilen erleidet die eine Componente für sich eine Umwandlung ($CuCl_2$, 2 $H_2O$, 2 KCl bei Cuprikaliumchlorid gegen 92°) oder eine Deshydradation ($Na_2SO_4$, 10 $H_2O$ beim Astrakanit). Es sind ferner noch die Fälle denkbar, dass einer der am Boden liegenden Körper schmilzt (unendliche Löslichkeit oder vollkommene Mischbarkeit), oder dass eine Schichtenbildung (Entmischung) eintritt, wobei zwei gesättigte Lösungen entstehen. Alle diese Zustandsänderungen gehen bei bestimmten Temperaturen vor sich und werden durch die Löslichkeitsänderungen und Curvenschnitte zum Ausdruck gebracht. Die graphische Darstellung der Löslichkeiten gewährt uns ein anschauliches und zusammenhängendes Bild aller dieser Vorgänge.

Bei noch höheren Temperaturen erscheint, abgesehen vom Eintritt der kritischen Zustände des Lösungsmittels, ein neuer Umstand, der die Löslichkeitsbestimmungen ersetzbar macht. Es ist dies der starke Dampfdruck sowohl der krystallwasserhältigen Salze als auch der gesättigten Lösungen. Derselbe ist bei gewöhnlichen Temperaturen wohl auch messbar, aber die Differenzen sind gering und die Löslichkeitsbestimmungen leichter ausführbar. Die Dampfdrucke verhalten sich nun ganz wie die Löslichkeiten. Beide sind als Eigenschaften der gesättigten Lösungen zu betrachten, welche mit der Temperatur variiren. Neben ihnen sind noch eine ganze Anzahl ähnlicher Curven denkbar, welche dieselben Dienste leisten, als Curven der elektrischen Leitfähigkeit, des specifischen Gewichtes etc. Es ist vorgeschlagen worden, alle diese Curven, welche irgend eine Eigenschaft der gesättigten Lösung als Functionen der Temperatur darstellen, als Lösungscurven zu bezeichnen.

Jeder gesättigten Lösung kommt eine eigene Dampfdruckcurve vor, in jedem Umwandlungspunkte findet ein Schnittpunkt von solchen Curven statt. Das System der Dampfdruckcurven gewährt uns daher ebenso ein übersichtliches Bild aller Vorgänge der am Boden liegenden festen Körper, wie die Löslichkeitscurven, wozu noch kommt, dass erstere auch bei festen,

---

[1] Schreinemaker's Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, 57.



krystallwasserhaltigen Verbindungen herstellbar sind, die sich dann ebenfalls dem Gesammtbilde einfügen. Ganz besondere Dienste aber bieten die Dampfdrucke in dem Falle, dass die Körper gasförmige Bestandtheile enthalten, wie bei den Gashydraten $SO_2 7H_2O$; $Br H, 2H_2O$; $Cl_2, 8H_2O$ etc. Diese Gebiete sind durch die schönen Arbeiten von H. W. Bakhuis Roozeboom[1] nach allen Richtungen hin durchforscht worden. In weiterer Linie gehören auch hieher die älteren Arbeiten von St. Claire Deville und Debray über die Dissociation des Calcits, die von Isambert und Horstmann über die ammoniakalischen Metallchloride, dann die Untersuchungen von Pareau Wiedemann, Lescoeur, Andreae und etc. über die Dissociation krystallwasserhaltiger Salze und viele mehr.

---

Die eingangs erwähnte, moderne Untersuchungsmethode der Molekülverbindungen tritt nach den obigen Ausführungen schon schärfer hervor. Wir sahen, dass die Lösungscurven (speciell die Löslichkeits- und Dampfdruckcurven) alle Reactionen, deren eine Molekülverbindung fähig ist, registriren, ihre graphische Darstellung lehrt uns den Einfluss kennen, welche Temperatur, Druck und Concentration auf die Existenz einer Verbindung ausüben. Durch passende Variation dieser drei Factoren erhalten wir alle Körper, welche aus mehreren gegebenen entstehen können. Die Existenz eines jeden ist genau begrenzt durch gewisse Temperaturen und Drucke, sowie durch bestimmte Mengen anderer Körper. Abgesehen von einigen durch Elektricität und Licht hervorgerufenen Reactionen sind ja auch sonst diese drei Factoren Bedingungen für jeden chemischen Umsatz. Während aber anderweitig das Wesen und die Mannigfaltigkeit der Reactionen die Hauptaufmerksamkeit auf sich ziehen, handelt es sich hier darum, den Einfluss dieser Factoren an der Hand möglichst einfacher Reactionen quantitativ zu verfolgen.

[1] Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, III, IV, VI, Zeitschrift für physikalische Chemie, II, 513.

Im Übrigen sind die bisher so untersuchten Reactionen bereits recht mannigfach. In gleicher Weise wurden mehr oder minder ausführlich studirt:

1. Umwandlungen allotroper (enantiotroper) Körper.
2. Hydrate (Salzhydrate und Gashydrate).
3. Verbindungen mit einem flüchtigen Bestandtheil (Ammoniakmetallchloride, Calcit etc.).
4. Doppelsalze.
5. Rein chemische Umsätze zwischen Salzen mit verschiedenen Säuren und Basen (van't Hoff).
6. Isomorphe Mischungsreihen (Roozeboom).
7. Hieher gehören wohl ferner saure und basische Salze u. A. m.

Schliesslich erhalten alle diese Reactionen ein besonderes Interesse dadurch, dass auf sie, als reversible Vorgänge, die Principien der Thermodynamik direct anwendbar sind. Hierüber sind neben der grundlegenden Untersuchung von Willard Gibbs noch die Arbeiten von van't Hoff, van der Waals, Bakhuis Roozeboom, Le Chatelier u. A. zu vergleichen.

## *B)* Experimenteller Theil.

### 1. Ausführung und Resultate der Löslichkeitsbestimmungen.

Beim Zusammenbringen und Einengen von 1 Molekül $CuCl_2$ und 1 Molekül $LiCl$ mit Wasser krystallisirt jedesmal $CuCl_2, 2H_2O$ in sehr beträchtlichen Mengen heraus. Also befindet sich das zu untersuchende Doppelsalz in seinem Umwandlungsintervall. Nach obigen Entwicklungen musste untersucht werden: *a)* Löslichkeit von D(Doppelsalz)$+CuCl_2, 2H_2O$ und *b)* $D+LiCl$.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden wie jene durchgeführt, welche ich in einer früheren Abhandlung beschrieben habe.[1]

Die gesättigten Lösungen wurden einfach durch Zusammenbringen der beiden Einzelsalze bei grossem Überschuss je eines derselben mit wenig Wasser hergestellt und befanden sich in einem starkwandigem Probirrohr, welches mittelst eines Korkes in einem weiteren äusseren Rohre steckte. Die Salze

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie, V, 97.



wurden mittelst einer Raabe'schen Turbine umgerührt, welche einen, unten schraubenförmigen, in das Probirrohr tauchenden Glasstab in rasche Umdrehung versetzte. Nur zur Erzielung constanter Temperaturen gebrauchte ich diesmal ein anderes Verfahren, indem solche durch Siedenlassen bestimmter Flüssigkeiten hergestellt wurden. Zu diesem Zwecke enthielt das äussere Rohr ein seitliches Ansatzrohr, welches, rechtwinklich umgebogen, mit einem Kühler verbunden werden konnte. In dem äusseren Rohre wurden nun verschiedene Flüssigkeiten theils auf dem Wasserbade, theils auf freier Flamme zum Sieden gebracht und durch sorgfältige Kühlung steter Rückfluss hervorgebracht. Nach ein- bis zweistündigem Rühren wurde der Rührstab herausgenommen, ein Thermometer luftdicht eingesetzt, welches nun eine ganz constante Temperatur anzeigte. Hierauf wurde die Flüssigkeit absetzen gelassen und mittelst der gewogenen Landolt'schen Pipette (loc. cit.) aus der klaren Lösung ein Theil pipettirt. Eine abermalige Wägung gab das Gewicht der entnommenen Lösung, welche, in ein Becherglas gespült, auf 100 $cm^3$ gebracht und analysirt wurde.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst das Gesammtchlor nach Volhard's Methode mit Rhodanlösung titrimetrisch bestimmt, in den Rest trockenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, durch ein trockenes Analysenfilter filtrirt, vom Filtrat ein pipettirtes Quantum auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft, und das Chlorlithium wieder titrirt. Diese Methode beruht auf der Voraussetzung, dass durch die Ausfällung des Kupfers das Volum der Lösung merklich ungeändert bleibt, was bei so verdünnten Lösungen wohl vollständig zutrifft. Der Vortheil dieses Verfahrens besteht darin, dass quantitative Operationen unnöthig sind, und die beiden Titrationen, wie leicht ersichtlich, die Zusammensetzung der Lösung ergeben.

Tabelle I.

**Löslichkeit von Doppelsalz + LiCl.**

| bei Temperatur | 100 Mol. $H_2O$ enthalten: Mol. $CuCl_2$ | Mol. LiCl |
|---|---|---|
| 14°6 | 0·67 | 30·8 |
| 35·5 | 0·90 | 37·1 |

| bei Temperatur | Mol. $CuCl_2$ | Mol. LiCl |
|---|---|---|
| 59·8 | 1·50 | 42·8 |
| 98·6 | 4·00 | 50·9 |

Tabelle 2.

**Löslichkeit von Doppelsalz + $CuCl_2$, 2 $H_2O$.**

100 Mol. $H_2O$ enthalten:

| bei Temperatur | Mol. $CuCl_2$ | Mol. LiCl |
|---|---|---|
| 18°3 | 4·04 | 21·0 |
| 34·5 | 5·41 | 20·7 |
| 73·8 | 9·96 | 19·5 |
| 98·5 | 14·22 | 19·4 |

## 2. Discussion der Resultate.

Die beiden Tabellen zeigen zunächst, dass bei allen untersuchten Temperaturen mehr LiCl als $CuCl_2$ in den gesättigten Lösungen enthalten ist.

Im System D + LiCl nimmt die Menge beider fester Bestandtheile in der Lösung mit wachsender Temperatur zu. Aus dem geringen $CuCl_2$-Gehalt ergibt sich, dass nur sehr wenig Doppelsalz neben sehr viel LiCl in Lösung gegangen ist. Die graphische Darstellung Fig. 1 zeigt, dass das Wachsthum von LiCl ein ziemlich unregelmässiges ist, hingegen das von $CuCl_2$ bei höheren Temperaturen rascher ansteigt als letztere. Es wäre also denkbar, dass die beiden Curven sich bei sehr hohen Temperaturen schneiden würden, was wir weiter unten näher betrachten.

Beim System Doppelsalz + $CuCl_2$, 2 $H_2O$, Fig. 2 enthalten die gesättigten Lösungen schon mehr $CuCl_2$. Die Menge derselben steigt sehr rasch an, während der LiCl-Gehalt langsam aber stetig sinkt. Das Doppelsalz verhält sich ganz wie der Astrakanit in Gegenwart von $Na_2SO_4$, 10 $H_2O$ — der ebenfalls schwerlöslichen Componente — bei welchem der $Na_2SO_4$-Gehalt ansteigt, der $MgSO_4$-Gehalt aber sinkt.[1]

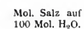
[1] H. W. Bakhuis Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, VI, 342; Zeitschrift für physikalische Chemie II, 513.



Aus der graphischen Darstellung, Fig. 2, ergibt sich, dass bei circa 123° die beiden Curven zusammenstossen. Nach unseren früheren Ausführungen ist also erst von da ab reines Doppelsalz neben seiner gesättigten Lösung existenzfähig.

Zur graphischen Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse eines Doppelsalzes kann man entweder wie hier zwei getrennte

Löslichkeit von Doppelsalz + LiCl.



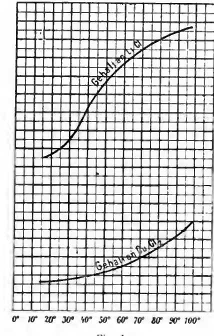




Fig. 1.

Curven benützen, oder auch mit Schreinemakers[1] eine dritte Coordinatenaxe zu Hilfe nehmen, wodurch die Löslichkeit durch räumliche Gebilde verbildlicht wird. In den meisten Fällen aber wird ein Diagramm genügen, in welchem als Abscisse die Temperatur, als Ordinate das Verhältniss der beiden Einzelsalze in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung aufgetragen ist. In diesem Diagramm erscheinen die

[1] Loc. cit.

Löslichkeiten reiner Doppelsalze als gerade Linien in bestimmter Lage, man braucht dieselben also gar nicht mit zu bestimmen. Fig. 3 stellt das System $D + CuCl_2, 2\,H_2O$ vor. Man sieht, dass die Curve I mit der schraffirten horizontalen Curve III, welche die Löslichkeit des Doppelsalzes darstellt, bei circa 123° zusammenstösst, dort ist also die Zusammensetzung der Lösung $1\,CuCl_2 : 1\,LiCl$.

Über den weiteren Verlauf der Löslichkeitscurve des reinen Doppelsalzes lässt sich nicht viel sagen.

Löslichkeit von Doppelsalz + $CuCl_2$, $2H_2O$.

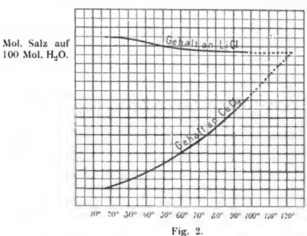



Fig. 2.

Es wäre möglich, dass auch die Curve II, Fig. 3, welche Doppelsalz + LiCl darstellt, bei sehr hohen Temperaturen bis zur Curve III ansteigt. Von diesem Schnittpunkt an würde das Doppelsalz in Berührung mit Wasser nunmehr LiCl ausscheiden, so dass also seine Existenz in Berührung mit reinem Wasser zwischen den beiden Schnittpunkten der Curve III mit I resp. II läge, wie bei dem Salze $PbJ_2, 2\,KJ, 2{\cdot}5\,H_2O$. Doch sind die Extrapolationen zu weitgehend, um Schlüsse zu gestatten. Es sei noch bemerkt, dass, falls das Doppelsalz inzwischen eine Deshydratation erlitten hat, dies in unserem Curvenbilde nicht berücksichtigt zu werden braucht. Der Schnittpunkt der Curven II und III deckt sich mit dem der Curven in Fig. 1 (siehe oben).

Eine gesättigte Lösung der beiden Einzelsalze wird in unserem Falle nicht existiren können, weil, wie aus den Löslichkeitstabellen hervorgeht, die Verschiedenheiten beider

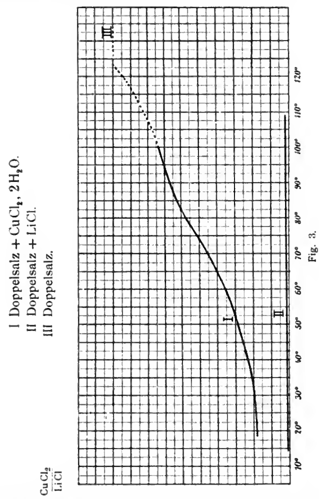


Fig. 3.

Lösungen so gross ist, dass der kryohydratische Punkt eher eintreffen wird.

---

Wie aus den Tabellen und aus Fig. 3 hervorgeht, wo beide Curven auf derselben Seite der Doppelsalzcurve liegen, wird

reines Doppelsalz durch Berührung mit Wasser unter Ausscheidung von $Cu Cl_2, 2 H_2O$ zersetzt. Zu seiner Reindarstellung müssen also die früheren Betrachtungen verwerthet werden. Ehe ich dies behandle, will ich noch eine bei den Löslichkeitsbestimmungen gemachte Beobachtung mittheilen. Dieselben beziehen sich auf die Geschwindigkeit des Absetzens der einzelnen Salze nach der Umrührung. Cuprichloridbihydrat setzt sich aus Lösungen sofort ab, ihm folgt etwas langsamer das Doppelsalz, so dass die untere feste Schicht gewöhnlich eine grüne, die obere eine grüne und braune Färbung zeigt. Äusserst langsam hingegen setzt sich das Lithiumchlorid ab. Im System D + Li fällt nach dem Umrühren alsbald das Doppelsalz zu Boden, während erst im Verlauf von Stunden eine Lithiumchloridschicht darüber erscheint.

Nun sind zwar die specifischen Gewichte von Cuprichloridbihydrat und Lithiumchlorid verschieden: 2·47 und 2·036. Aber diese Differenz erklärt die grosse Verschiedenheit der Absetzungszeiten nicht. Hiezu kommt noch, dass mit höherer Temperatur die Absetzungsgeschwindigkeit des Lithiumchlorids so rasch ansteigt, dass es sich bei 100° sehr bald und nicht selten vor dem Doppelsalz am Boden ansammelt. Die specifischen Gewichte der gesättigten Lösungen dürften aber bei der starken Löslichkeitszunahme mit der Temperatur (Tab. 1) jedenfalls wachsen, während das der Salze abnimmt, am specifischen Gewicht allein kann also das nicht liegen. Wahrscheinlich kommt hier die Reibung in Betracht, welche bekanntlich mit der Temperatur sich sehr stark vermindert. Trägt man anhydrisches Lithiumchlorid in eine gesättigte Lösung (D + LiCl) ein, so bleibt die butterartige Masse an den Wänden sitzen und leistet dem Glasstab gar keinen Widerstand. Sie bleibt festgeballt und kann nur durch langes, fortgesetztes, energisches Umrühren zertheilt werden. Ja, auch wenn die Lösung am Lithiumchlorid noch nicht gesättigt ist, dauert es ziemlich lange, bis die Klumpen verschwunden sind. Diese Erscheinungen sind also mit der bekannten Thatsache zu vergleichen, dass sich im Allgemeinen die Niederschläge aus warmen Lösungen besser absetzen als aus kalten.

### 3. Reindarstellung des Doppelsalzes.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, enthält bei Zimmertemperatur (18°) die gesättigte Lösung des Systems $D + CuCl_2, 2H_2O$ auf 100 Moleküle $H_2O$ etwa 4 Moleküle $CuCl_2$ und 21 Moleküle $LiCl$. Eine Lösung von dieser Zusammensetzung wurde hergestellt und ein Überschuss von $LiCl$ zugesetzt. Dann wurden äquimolekulare Mengen von $CuCl_2, 2H_2O$ und $LiCl$ eingetragen, bis die Masse zu einem dünnflüssigen Brei ward. Es wurde unter der Glasglocke — um Wasseranziehung zu vermeiden — absetzen gelassen und am Boden musste reines Doppelsalz sein. Denn in der Lösung ist das Verhältniss $\frac{CuCl_2}{LiCl}$ grösser als beim System $D + CuCl_2, 2H_2O$ und weit kleiner als beim System $D + LiCl$. Wir sind also zu einem Punkt der dritten Phase gekommen, es liegt also reines Doppelsalz am Boden. Der $LiCl$-Überschuss wird zur Wirkung haben, dass noch neues Doppelsalz aus der Lösung austritt, weil, wie aus Tab. 1 hervorgeht, Zusatz von $LiCl$ bis zur Sättigung fast vollständige Verdrängung des Doppelsalzes bewirkt. Dadurch wird also der relative Gehalt an $LiCl$ der Lösung weiter anwachsen. Das Verhältniss $\frac{CuCl_2}{LiCl}$ ist aber bei den beiden Systemen so verschieden, dass wir einen sehr grossen Spielraum vor uns haben. Andernfalls hätten wir, wie oben erörtert, in die Lösung nur geringe Mengen von überschüssigem ($CuCl_2, 2H_2O + LiCl$) eintragen dürfen, zumal wir auch über den Wassergehalt des Doppelsalzes noch nicht im Klaren sind.

Nach Decantirung wurde der Niederschlag zwischen Filtrirpapier getrocknet und auf Thonplatten einige Stunden im Luftbad bei 80° erhitzt. Eine Analyse des Salzes ergab nun, dass hier in der That ein mit 2 Molekülen Wasser krystallisirendes Doppelsalz vorlag, dem aber noch etwas überschüssiges Chlorlithium aus der Mutterlauge anhaftete. Hätte man nun im Grossen gearbeitet, so würde man hier zu dem analysirten Salze auf Grund der Tab. 1, so viel Wasser zugesetzt haben, dass das überschüssige Chlorlithium zur Bildung einer gesättigten Lösung von ($D + LiCl$) verbraucht wäre, so dass man den

Endpunkt der dritten Phase realisirt haben würde. Man hätte dann unter Wasserdampfabschluss filtrirt und wie oben verfahren, im Product wären nur Spuren von überschüssigen LiCl gewesen, die man eventuell nochmals so hätte behandeln können. Hier aber wurde die feingepulverte Substanz in ein Becherglas gebracht und ein Tropfen Wasser zugesetzt. Derselbe ruft sofort Zersetzung, also Grünfärbung hervor — das Doppelsalz ist granatroth — welche Farbe aber beim Umrühren wieder verschwindet. Man kann also so lange sehr kleine Mengen Wasser zusetzen, als die Grünfärbung — $CuCl_2$, $2H_2O$ Ausscheidung — wieder verschwindet. Die feucht gewordene Masse wird wieder wie oben behandelt und durch zwei Filtrationen wird dann das Verhältniss des LiCl zum $CuCl_2$ ermittelt, wobei man, wie ersichtlich, weder abzuwägen noch auf ein bestimmtes Volumen zu bringen hat. Meistens wird man nach einer solchen Behandlung schon reines Salz haben, sonst wendet man dasselbe Verfahren ein zweitesmal an.

Analyse des Doppelsalzes.

Das Chlor wurde titrimetrisch bestimmt.

Abgewogene Menge ..........1·037 *g*
Chlor gefunden .............0·517 *g*

Das Kupfer wurde nach dem Rose'schen Verfahren als Sulfür gewogen. Man fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, wobei man sehr zweckmässig dasselbe mit Chlorammonium versetzt, damit das Schwefelkupfer nicht durchs Filter geht. Man trocknet Filter mit Niederschlag im Luftbade. Um das im Filter sitzende Chlorammonium vor der Behandlung mit Schwefel zu entfernen, wird das möglichst vom Niederschlage befreite Filter im Porzellantiegel verascht, stark geglüht, hierauf werden Niederschlag und Asche in einem Rose'schen Tiegel mit Schwefel gemischt, mit einer dünnen Schwefelschicht bedeckt und unter mässigem Erwärmen — so dass der Schwefel nicht überschäumt — trockenes Wasserstoffgas aus einem Kipp'schen Apparat eingeleitet. Nach zehn

Minuten lässt man unter fortwährendem Wasserstoffeinleiten erkalten und wägt das $Cu_2S$.

Angewandte Menge ..........1·458 *g*
Gefunden $Cu_2S$ ..............0·536 *g*

Wasserbestimmung. Beim blossen Erhitzen des Salzes liegt die Gefahr von Salzsäureweggang nahe. Es wurde daher in einer Salzsäureatmosphäre erhitzt, zu welchem Ende ein gereinigter und getrockneter Salzsäurestrom durch ein Glasrohr strich, in welchem ein Porzellanschiffchen das Doppelsalz enthielt. Man hat hier besonders darauf zu achten, dass die unteren Portionen des Schiffchens nicht vorzeitig erwärmt werden, weil sonst leicht etwas Oxychlorid in Form von hellen, am Porcellan anhaftenden Klümpchen zurückbleibt, die sich hernach im Wasser nur auf Zusatz von Säure lösen. Bei vorsichtiger Erhitzung verwandelt sich alsbald das granatrothe Salz in eine kaffeebraune Masse. Man lässt nun erkalten und ersetzt hiebei den Salzsäurestrom durch Wasserstoff, weil Engel und Sabatier gezeigt haben, dass HCl mit $CuCl_2$ Molekülverbindungen eingehen.

Angewandte Menge..........1·5965 *g*
Verlust ...................0·2860 *g*

Die Analyse ergibt also:

| | Gefunden | Berechnet für | |
|---|---|---|---|
| | | $CuCl_2$, LiCl, 2 $H_2O$ | $CuCl_2$, LiCl, 2·5 $H_2O$ |
| Chlor ........... | 49·9% | 50·0% | 47·9% |
| Kupfer ........... | 29·4 | 29·7 | 28·6 |
| Wasser .......... | 17·7 | 16·9 | 20·3 |

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

$CuCl_2$, LiCl, 2 $H_2O$, Cuprilithiumchloridbihydrat.[1]

---

[1] In der Hauptsache hat also Herr Chassevant Recht. Der Grund meiner falschen Angabe — ich hatte mich mit einer Chlorbestimmung

Abgesehen von den von Engel[1] und Sabatier[2] dargestellten Verbindungen $CuCl_2$, HCl, $3H_2O$ resp. $CuCl_2$, 2HCl, $5H_2O$, welche ebenfalls braunroth sind, ist das Cuprilithiumchloridbihydrat das einzige wasserhaltige Kupfersalz, welches nicht grün oder blau ist. Seine Farbe ist granatroth, es nimmt beim Erhitzen einen tieferen Ton an und wird fast violett, während es bei starker Abkühlung (in fester Kohlensäureäthermischung) rosenroth erscheint. Man wird also anzunehmen haben, dass die beiden Wassermoleküle mit dem Chlorlithium und nicht mit dem Chlorkupfer verbunden sind.

Es existirt nun ein Lithiumchloridbihydrat, dessen Umwandlungstemperatur ich mittelst der Methode des eingetauchten Thermometers[3] zu $\pm 15°$ bestimmte. Es krystallisirt in wasserhellen Krystallen, die dazu noch ganz den Habitus des Doppelsalzes besitzen, indem nämlich beide anscheinend dem monoklinen System angehören, und die drei Pinakoide sowie ein Orthodoma aufweisen. (Das Lithiumchlorid ist undurchsichtig und krystallisirt in Octaëdern.) Ebenso wie nun die Umwandlungstemperatur des Wassers — 0° — durch Verbindung desselben, z. B. mit Lithiumchlorid auf 15° erhöht wird, so könnte gleichfalls Eintritt von $CuCl_2$ in die Verbindung eine neuerliche Erhöhung der Umwandlungstemperatur bewirken, so dass unser Salz aus Lithiumchloridbihydrat und anhydrischem Cuprichlorid bestände, während das blaue Cupribikaliumchloridbihydrat aus $CuCl_2$, $2H_2O$ und 2KCl besteht. Die Erhöhung der Umwandlungstemperaturen ist von van't Hoff in seiner Arbeit über feste Lösungen betrachtet worden, hier scheint ein neuer und eigenthümlicher Fall derselben vorzuliegen.[4]

begnügt — lag in der chlorlithiumhaltigen Mutterlauge, welche mich mehr Chlor finden liess, dessen Menge zufällig annähernd der Formel $CuCl_2$, LiCl entsprach. Ausserdem hatte ich damals eine ganze Reihe hydratischer und anhydrischer Cupridoppelsalze dargestellt, erstere waren alle blau, letztere, z. B. $CuCl_2$, KCl, alle granatroth, ganz wie unser Salz. Diese beiden Umstände werden zu meiner Entschuldigung beitragen.

[1] Engel, Comptes rendus, CII, 619, CVI, 272.

[2] Sabatier, Comptes rendus, CVI, 1726; CVII, 40.

[3] Zeitschrift für physikalische Chemie, V, 98.

[4] Die Umwandlung des $CuCl_2$, LiCl, $2H_2O$ tritt bei einer hohen, noch nicht genau bestimmten Temperatur ein.

Ich habe mir noch die Frage vorgelegt, ob das Lithiumchlorid dem Cuprichloridbihydrat das Krystallwasser entzieht. Zu diesem Zwecke wurden zwei an den Enden eines halbkreisförmigen Glasrohrs angeblasene Kugeln mit $CuCl_2$, $2H_2O$ resp. $LiCl$ beschickt und durch ein *T*-Rohr evacuirt, hierauf abgeschmolzen. Bei gewöhnlicher Temperatur zog aber das Lithiumchlorid monatelang gar kein Wasser an sich, woraus folgt, dass — trotz seiner enormen Löslichkeit — der Dampfdruck seiner gesättigten Lösung grösser ist, als der des festen $CuCl_2$. $2H_2O$. Bei höherer Temperatur hingegen destillirt das Wasser zum Lithiumchlorid herüber, die rasch ansteigende Löslichkeit vermindert also den Dampfdruck stärker, als ihn die Temperaturerhöhung steigert. Bei gewöhnlicher Temperatur findet wieder vollständiges Trockenwerden des $LiCl$ statt. Aus diesem Versuch scheint hervorzugehen, dass die Dampfdruckverhältnisse der gesättigten Lithiumchloridlösungen und des Cuprichlorids zur Erklärung der Farbe des Doppelsalzes nicht ausreichen.

An diesen Versuch habe ich noch einen zweiten angeschlossen, in der Hoffnung, dass vielleicht bei tieferen Temperaturen die Bindungsstärke zwischen Cuprichlorid und Wasser die zwischen letzterem und Lithiumchlorid übertreffen würde. Um also zu constatiren, ob das Salz bei niederen Temperaturen blau oder grün wird, wurde es das einemal mit etwas $LiCl$, das anderemal mit etwas $CuCl_2$, $2H_2O$ — um labile Zustände zu vermeiden — in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther gebracht. Allein die Farbe schlug bloss ins rosenrothe um.

Es sei noch bemerkt, dass der Dampfdruck des Cuprilithiumchloridbihydrats jedenfalls ein sehr geringer sein muss. Über ganz concentrirter Schwefelsäure verliert es wochenlang kein Wasser, während $CuCl_2$, $2H_2O$, dessgleichen $CuCl_2$, $2H_2O$, $2KCl$ bald ihr Wasser einbüssen.

Auch daraus geht hervor, dass das Wasser nicht an das Kupferchlorid gebunden ist. Wenn spätere Untersuchungen dies bestätigen, so wird es in den krystallwasserhaltigen Verbindungen nicht mehr angehen, einfach die Zahl der Wassermoleküle am Ende der Formel anzugeben, man wird ihre Stellung besser berücksichtigen müssen, ja es wird der Fall eintreten können, dass eine krystallwasserhaltige Verbindung (granat-

rothes $CuCl_2$, LiCl. $2H_2O$) in eine Isomere (blaues $CuCl_2$, $2H_2O$, LiCl) übergeht.

---

Der wesentliche Unterschied zwischen diesen und den früher untersuchten Cupridoppelsalzen besteht also darin, dass dort das Kaliumchlorid, hier aber das Cuprichlorid der schwerlöslichere Bestandtheil ist. Weitere Aufklärungen sind von einer eingehenderen Untersuchung über die Dampfdrucke, wie über die Energieverhältnisse des Cuprilithiumchloridbihydrats und seiner gesättigten Lösungen zu erwarten.

Zum Schlusse wünsche ich Herrn Prof. Lieben für sein freundliches Interesse an dieser Untersuchung auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

---

# Eine Synthese der Isoäpfelsäure

von

**Karl Brunner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Essigsäureanhydrid, das zur Mässigung der Reaction in Benzol gelöst worden war, erhielt Kleemann[1] das dimoleculare Acetylcyanid, welches schon vorher Hübner[2] bei seinen Arbeiten über das einfache Acetylcyanid beobachtet und untersucht hatte.

Beide Forscher geben an, dass sich dieses Dicyanacetyl bei der Behandlung mit Säuren oder Basen in Essigsäure und Blausäure spalte.

Bei der Thatsache, dass man oftmals unter besonderen Bedingungen den sonst bei der Verseifung beobachteten Zerfall der Cyanide in ihre Componenten vermeiden konnte, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, aus dem dimolecularen Acetylcyanid zu einer kohlenstoffreicheren Säure zu gelangen. Zahlreiche Versuche, bei denen ich nebenbei auch die Kleemann'sche Darstellung des Di-acetylcyanides abänderte, liessen erkennen, dass durch die zur Darstellung von Ketonsäuren aus Säurecyaniden übliche Methode, nämlich durch Behandeln mit rauchender Salzsäure in der Kälte und darauf folgendes Kochen mit verdünnter Salzsäure, der Zerfall des Di-acetylcyanides in Blausäure und Essigsäure vermieden wird, dass hingegen neben Essigsäure noch Isoäpfelsäure entsteht.

Die Darstellung des Cyanides und die Verseifung wurde auf folgende Art ausgeführt.

---

[1] Ber. der deutsch. chem. Ges. zu Berlin, XVIII. Jahrg. S. 256.

[2] Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 120, S. 334 und Bd. 124, S. 318.

In eine starke Flasche von 200 $cm^3$ Inhalt goss ich 16 $cm^3$ Essigsäureanhydrid und 74 $cm^3$ Äther, der durch längeres Stehen über Chlorcalcium getrocknet worden war, stellte die Flasche in Eiswasser und führte nach und nach unter wiederholtem Schütteln der Mischung 10 *g* gepulvertes Cyankalium ein. Die hernach mit einem Korke gut verschlossene Flasche liess ich zwei Stunden hindurch im Eiswasser stehen. Dann leitete ich in die noch durch Eiswasser gekühlte Flasche einen langsamen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas ein und liess die hierauf verschlossene Flasche durch 24 Stunden im kalten Wasser. Nach Ablauf dieser Zeit goss ich die über der fast weissen, voluminösen Salzmasse stehende Flüssigkeit auf ein Filter, das zum Absaugen vorgerichtet war, gab auf den Rückstand neuerdings Äther, decantirte wieder und brachte endlich den ganzen Inhalt der Flasche auf das Filter. Durch Absaugen mit der Pumpe und durch Andrücken der teigigen Masse an das Filter, wurde dieselbe fast fest und die ätherische Lösung möglichst vollständig getrennt. Die letztere liess beim Verdunsten, das ich im Vacuum über Natronkalk beendete, das Cyanid in Form von gelb gefärbten, grossen Blättchen zurück, die durch Liegen auf porösem Porzellan vollkommen trocken wurden.[1] Aus 16 *g* Essigsäureanhydrid erhielt ich durchschnittlich 3·5 *g* Cyanid, d. i. 32% der theoretischen Menge. Dieses noch unreine Product wurde bei den späteren Versuchen der Verseifung unterworfen. Zur vollständigen Reinigung des Cyanides habe ich dasselbe im Vacuum destillirt und das wieder erstarrte Destillat aus warmem, verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt (69° C.) und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen bewiesen die Identität mit dem von Hübner und Kleemann dargestellten Dicyanacetyl.

Zur Verseifung brachte ich 3 *g* des Cyanides in ein Kölbchen, das in Eiswasser stand, goss zunächst tropfenweise 4 $cm^3$ bei 0° gesättigter Salzsäure ein, verschloss das Kölbchen und fügte erst nach mehreren Stunden nochmals die gleiche

[1] Oftmals bleibt auch nach mehrtägigem Stehen das Cyanid flüssig, kann aber dann sofort durch die bekannten Mittel zur Behebung des Krystallisationsverzuges krystallisirt erhalten werden.

Quantität rauchender Salzsäure hinzu. Nach 24 Stunden verdünnte ich den Inhalt mit Wasser, erwärmte das nun mit einem Rückflusskühler verbundene Kölbchen durch eine Stunde auf dem Wasserbade und dampfte den Inhalt endlich in einer Schale unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockene ein. Den Rückstand übergoss ich mit Äther, erwärmte gelinde und filtrirte die ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Salmiak ab. Der mehrmals mit Äther erschöpfte Rückstand war fast weiss und bestand nur aus Salmiak, die ätherische Lösung aber liess beim Verdunsten eine rein weisse, oder nur wenig gelb gefärbte krystallisirte Substanz von etwas brenzlichem Geruche zurück. Die Eigenschaften dieser Substanz führten zur Vermuthung, dass hier eine isomere Äpfelsäure vorlag. Mittelst obigen Verfahrens erhielt ich aus 3 *g* Cyanid $2^1/_4$ *g* trockener Säure, d. i. 77% der theoretisch für die Bildung von Äpfelsäure berechneten Menge. Zur genaueren Prüfung dieser Säure löste ich sie in Wasser, filtrirte die etwas trübe Lösung und gab Bleiacetat im grossen Überschusse hinzu. Es entstand dadurch zunächst ein flockiger, voluminöser Niederschlag, der beim längeren Stehen, oder schneller beim Erwärmen krystallinisch wurde und sich rasch auf dem Boden des Gefässes abschied. Der Niederschlag wurde gewaschen, mit wenig Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei durch Filtriren und wiederholtes Aufgiessen von warmen Wasser getrennte Lösung brachte ich über Schwefelsäure im Vacuum zur Trockne. Den farblosen, krystallinischen Rückstand liess ich, weil er noch nach Essigsäure roch, mehrere Tage über Natronkalk im Vacuum stehen. Die nunmehr geruchlose Substanz wurde zur Analyse im Vacuum bei 60° C. getrocknet. Ihre procentische Zusammensetzung führt zur Formel einer Äpfelsäure.

0·2623 *g* Substanz gaben 0·3461 *g* Kohlendioxyd und 0·1061 *g* Wasser.

| | Gefunden | Berechnet für $C_4H_6O_5$ |
|---|---|---|
| C........ | 35·98 | 35·81 |
| H........ | 4·49 | 4·48 |

Die Säure ist in Wasser, Weingeist oder Äther leicht löslich, ihr Schmelzpunkt liegt bei 138° C., jedoch tritt schon einige Grade vorher eine Gasentwicklung unter Erweichen der Substanz ein. Beim Eindampfen ihrer Lösung scheint diese Zersetzung im geringen Grade ebenfalls stattzufinden. Gegen Oxydationsmittel ist die Säure ziemlich beständig. Eine Probe wurde mit concentrirter Salpetersäure eine Stunde hindurch auf dem Wasserbade erwärmt und dennoch krystallisirte nach dem Verdunsten die Säure wieder fast unverändert aus. Die mit Ammoniak neutralisirte Säurelösung gibt noch bei grosser Verdünnung mit Bleiacetat einen Niederschlag. Concentrirtere Lösungen werden auch durch Chlorbaryum oder Silbernitrat, nicht aber durch Chlorcalcium gefällt.

Silbersalz. Die mit Silbernitrat in der mit Ammon neutralisirten Säurelösung entstandene Fällung ist zunächst gelblich und amorph. Beim Trocknen wird der Niederschlag krystallinisch und bildet Krystallnadeln, die ziemlich lichtempfindlich sind. Das lufttrockene Salz gab bei der Analyse:

0·2233 *g* Substanz, 0·1133 *g* Kohlendioxyd, 0·0247 *g* Wasser, 0·1383 *g* Silber

| | Gefunden | Berechnet für $C_4H_4O_5Ag_2$ |
|---|---|---|
| C ....... | 13·83 | 13·79% |
| H ....... | 1·23 | 1·14 |
| Ag ....... | 61·93 | 62·1 |

Barytsalz. Eine ziemlich concentrirte Lösung des Ammonsalzes der Säure wird durch Baryumacetatlösung sogleich gefällt. Der Niederschlag ist anfangs amorph, wird aber beim Kochen krystallinisch. Er ist auch in heissem Wasser nur wenig löslich. Zur Analyse wurde das Salz mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das lufttrockene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, von denen ein Molekül schon über Chlorcalcium, das zweite Molekül aber erst bei 180° vollkommen abgegeben wird.

I. 0·3756 *g* lufttrockene Substanz verloren über Chlorcalcium 0·0218 *g* Wasser, bei 180° 0·0427 *g*. 0·2549 *g* des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0·1650 *g* $CO_2$, 0·0383 *g* Wasser und 0·1849 *g* Baryumcarbonat.

II. 0·3384 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·0795 *g* Wasser, 0·1967 *g* Kohlendioxyd und 0·2198 *g* Baryumcarbonat.

III. 0·3414 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·2606 *g* Baryumsulfat.

| | Gefunden | | Berechnet für $C_4H_4O_5Ba+2H_2O$ |
|---|---|---|---|
| | II. | III. | |
| C | 15·86 | — | 15·74% |
| H | 2·61 | — | 2·62 |
| Ba | 45·19 | 44·89 | 44·91 |

Endlich

| | Gefunden I. | Berechnet |
|---|---|---|
| | 5·8 | für 1 Mol. Wasser 6·27% |
| | 11·37 | für 2 Mol. Wasser 11·80 |
| | | für das wasserfreie Salz |
| C | 17·66 | 17·84% |
| H | 1·66 | 1·49 |
| Ba | 50·48 | 50·92 |

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Säurelösung gegen Bleiacetat, das zunächst einen amorphen Niederschlag erzeugt, der beim Erwärmen sich zu Klumpen zusammenballt, aber mit einem grossen Überschusse von essigsaurem Blei krystallinisch wird und sich rasch abscheidet. Der krystallinische Niederschlag stellt unter dem Mikroskope rhombische Blättchen dar. Die Analyse desselben lässt vermuthen, dass hier ein Doppelsalz mit essigsaurem Blei vorliegt. Thatsächlich gibt der gut gewaschene Niederschlag beim Erwärmen mit Schwefelsäure nach Essigsäure riechende Dämpfe ab.

Die beim Schmelzen der Säure eintretende Zersetzung liess erkennen, dass die Säure dabei glatt in Kohlendioxyd und Milchsäure zerfällt.

1·3916 *g* im Vacuum bei 70° getrocknete Säure gaben beim mehrstündigen Erhitzen auf 170° 0·4539 *g* vorher getrocknetes Kohlendioxyd; während nach der Berechnung 0·4569 *g* Kohlendioxyd auftreten sollten.

Die Milchsäure wurde nach Überführung in das Zinksalz durch die Beobachtung desselben unter dem Mikroskope und durch die Wasser- und Zinkbestimmung nachgewiesen.

0·3300 g lufttrockenes Salz gaben bei 120° 0·0604 g Wasser und 0·0910 g Zinkoxyd.

| | Gefunden | Berechnet für $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ |
|---|---|---|
| Krystallwasser ........ | 18·30 | 18·18% |
| Zn .................. | 22·12 | 21·89 |

Durch obige Beobachtungen ist die Identität dieser Säure mit der Isoäpfelsäure, welche Schmoeger[1] aus der Monobromisobernsteinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd erhielt, unzweifelhaft nachgewiesen, dagegen stimmt der Schmelzpunkt der Säure, der Wassergehalt des Barytsalzes und das wasserfreie Silbersalz, sowie endlich das Verhalten der neutralisirten Säurelösung nicht mit den Eigenschaften der von Böttinger[2] aus der Brenztraubensäure dargestellten Isoäpfelsäure überein.

Der Umstand nun, dass Di-acetylcyanid eine Verbindung der Formel $C_6H_6O_2N_2$, Isoäpfelsäure von der Formel $C_4H_6O_5$ liefert, wird einigermassen dadurch verständlich, dass schon bei der Einwirkung von kalter concentrirter Salzsäure Essigsäure abgespaltet wird. Das Auftreten von Essigsäure habe ich dadurch nachgewiesen, dass ich die nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Anwendung eines Rückflusskühlers zurückgebliebene Flüssigkeit zur Bindung der Salzsäure mit Silbersulfat ausfällte und der Destillation unterwarf. Im Destillat habe ich die Essigsäure zunächst qualitativ nachgewiesen, ferner auch durch Titration zu bestimmen versucht. Es fanden sich dabei zwei Drittel der berechneten Menge vor.

Ich bin eben beschäftigt das Verhalten anderer dimolecularer Säurecyanide in dieser Weise zu prüfen, um wo möglich auch einige Anhaltspunkte zur Aufklärung ihrer bisher noch unbekannten Constitution zu erhalten.

[1] Journal für prakt. Chemie, Bd. 14, S. 81, Bd. 19, S. 168, Bd. 24, S. 38.

[2] Ber. der deutsch. chem. Ges. zu Berlin, Bd. XIV, S. 148, Bd. XVII, S. 144.

# Über die Zersetzung der Chinolinsäure durch nascirenden Wasserstoff

von

**A. Perlmutter.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

**(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)**

Die Pyridincarbonsäuren haben, wie dies durch eine Reihe von Untersuchungen erhärtet wurde, die Eigenschaft, den Stickstoff bei Einwirkung von Natriumamalgam als Ammoniak zu entlassen und δ-Lactone, beziehungsweise δ-Oxycarbonsäuren zu bilden. Weidel,[1] der diese Verbindungen zuerst beschrieb, hat durch die angegebene Reaction aus der Picolin-, Nicotin-, Isonicotin- und Cinchomeronsäure die betreffenden Lactonsäuren dargestellt und eingehend untersucht.

Ich habe, um die Kenntniss dieser Säuren zu erweitern, die Chinolinsäure (αβ-Pyridindicarbonsäure) der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen, da voraussichtlich auch hier ein analoger Zerfall zu erwarten war. Ich habe in der That eine Säure gewonnen, die in Bezug auf ihre Constitution die grösste Übereinstimmung mit den von Weidel beschriebenen zeigt.

Die Chinolinsäure kann unter der Voraussetzung, dass der Zerfall in gleicher Weise wie bei der Cinchomeronsäure erfolgt, also eine Säure mit $C_7$ gebildet wird und die Umwandlung an der α'-Stelle erfolgt, nur die durch das folgende Schema veranschaulichte Constitution besitzen.

---

[1] Monatshefte für Chemie 11. S. 501; 13. S. 578.

```
        CH                          CH2
   CH  /  \ CCOOH            CH2 /  \ CHCOOH
      |    |                    |    |                (I)
 α'CH  \  / CCOOHα           CO  \  / CHCOOH
        N                           O
```

Es könnte aber auch durch Anlagerung von zwei OH-Gruppen an die α und α' CH-Gruppe und hinterherige Abspaltung von $H_2O$ eine Ketoaldehydsäure entstehen, deren Constitution durch die Formel

```
        CH2
  CH2  /  \ CHCOOH
      |    |                (II)
  CHO       COCOOH
```

ausgedrückt wird, und endlich könnte bei der Einwirkung des Natriumamalgams auch eine Abtrennung von Kohlensäure eintreten, wodurch die Möglichkeit gegeben wäre, dass aus der Chinolinsäure die stickstofffreien Säuren, welche aus der Picolinsäure und Nicotinsäure erhalten wurden, entstehen.

Meine Untersuchung hat ergeben, dass aus der Chinolinsäure ein α-γ-δ-Butenyl-δ-Oxytricarbonsäure-δ-Lacton entsteht, der Zerfall desselben erfolgt mithin im Sinne der Formel I.

Doch habe ich, wie es scheint, unter Umständen eine zweite Säure erhalten, welche ausserordentlich veränderlich ist, leicht in schmierige Producte übergeht, aus welchen ich mich vergeblich bemüht habe, charakterisirbare Substanzen zu gewinnen.

Dieses zweite Product dürfte vielleicht wegen seiner grossen Zersetzlichkeit, die Ketoaldehydsäure, die im Sinne der Formel II gebildet werden kann, enthalten haben.

Die Zersetzung der Chinolinsäure erfolgt weit weniger glatt, als die der anderen, Pyridincarbonsäuren, und verhält sich dieselbe in vieler Beziehung ähnlich der Nicotinsäure, die auch schwieriger durch Natriumamalgam in die stickstofffreie Säure zu verwandeln ist.

Der Zerfall erfolgt nur bei Gegenwart eines bedeutenden Überschusses von Ätzkali, während bei Abwesenheit desselben Bildung von piperidinartig riechenden, flüchtigen Basen erfolgt und sehr zersetzliche saure Producte entstehen.

**Darstellung des $\alpha$-$\gamma$-$\delta$-Butenyl-$\delta$-Oxytricarbonsäure-$\delta$-Lacton.**

Die Verhältnisse, unter welchen ich gearbeitet und relativ günstige Ausbeuten erzielte, waren folgende:

Je 30 *g* reiner Chinolinsäure wurden in ca. 400—500 $cm^3$ Wasser vertheilt und mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron versetzt, dann wurde in die Lösung ca. 200 *g* Ätzkali eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit die Temperatur von 90—100° angenommen hat, wurde Natriumamalgam (4%) portionenweise zugesetzt. Schon nach kurzer Zeit tritt eine lebhafte Ammoniakentwicklung ein, gleichzeitig nimmt die Lösung eine dunkelgelbe Farbe an. Durch anhaltendes Kochen mit dem Natriumamalgam verschwindet endlich die Farbe und hört die Bildung von Ammoniak auf. Sowie dieses Stadium erreicht ist, wird das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, dann filtrirt und am Wasserbade abgedampft.

Als die Ausscheidung von schwefelsaurem Kali erfolgte, wurde die Masse mit 19 *g* verdünnter Schwefelsäure, welche zur Abscheidung der stickstofffreien Säure erforderlich sind, versetzt und zur Trockene gebracht.

Die Salzmasse wurde nun mit 96% Alkohol in der Siedhitze bis zur völligen Erschöpfung extrahirt. Die vereinten, braungelb gefärbten, alkoholischen Flüssigkeiten habe ich abdestillirt und so ein Product gewonnen, welches eine dunkle Farbe zeigte und noch geringe Mengen von schwefelsaurem Kali enthielt.

Dasselbe löste ich in Ätheralkohol, wodurch das Sulfat abgeschieden wurde, und enthielt nach dem Verjagen des Lösungsmittels eine syrupöse Masse, die ich nach dem Trocknen im Vacuum sofort esterificirte.

Die Darstellung des Äthers habe ich mit Hilfe von Schwefelsäure (1 Theil Säure, 1 Theil Alkohol und 2 Theile Schwefelsäure) vorgenommen, da bei Anwendung von Salzsäure neben dem Ester, ebenso wie dies bei der Cinchonsäure beobachtet wurde, die Bildung chlorhältiger Substanzen erfolgt. Sowie die Einwirkung beendet war, habe ich die Masse mit ca. 200 *g* Eis vermischt und mit Äther ausgeschüttelt, derselbe nimmt die Verbindung leicht auf und hinterlässt sie nach dem Abdampfen

als lichtbraungelb gefärbtes Öl, das selbst im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig ist.

Behufs Reinigung habe ich dieses Rohproduct in ätherischer Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erhielt ich eine fast farblose, dickliche Flüssigkeit, welche kaum in Wasser löslich war, einen schwachen, obstartigen Geruch besass, specifisch schwerer wie Wasser und nicht destillirbar war.

Die Analysen dieser im Vacuum bei 100° C. anhaltend getrockneten Verbindung ergab Werthe, aus welchen die Formel: $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$ gerechnet werden konnte.

(I) 0·3035 *g* Substanz gaben 0·5982 *g* Kohlensäure und 0·1990 *g* Wasser.

(II) 0·1683 *g* Substanz gaben 0·3380 *g* Kohlensäure und 0·1050 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | I | II | berechnet für: $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$ |
|---|---|---|---|
| C.......... | 53·75 | 54·77 | 54·09 |
| H......... | 7·28 | 6·93 | 6·55 |

Da die Verbrennungen scharfe Zahlen nicht ergaben — der Grund hiefür mag wohl in dem Umstande liegen, dass ein vollständiges Trocknen des Äthers, ohne dass gleichzeitig eine Verflüchtigung oder Zersetzung eintritt, nicht erreicht werden kann — so habe ich eine Äthoxylbestimmung vorgenommen, aus welcher unzweifelhaft hervorgeht, dass die analysirte Verbindung zwei Äthoxylgruppen enthält.

Die nach der bewährten Methode von Zeisel ausgeführte Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0·1531 *g* Substanz gaben 0·2939 *g* AgJ

In 100 Theilen:

| | | $C_7H_6(C_2H_5)_2O_2$ |
|---|---|---|
| $C_2H_5O$....... | 36·76 | 36·87 |

### Verseifung des Äthers.

Der beschriebene Äther ist ziemlich leicht zersetzlich, er wird bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser sowohl, als auch durch verdünnte Hydroxyde zerlegt.

Behufs Darstellung der Säure habe ich die Zersetzung mit Ätzbaryt vorgenommen, aus der Lösung mittelst Schwefelsäure das Baryum entfernt und durch Neutralisation der filtrirten Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei das Bleisalz gewonnen, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Säure liefert. Nach dem Eindampfen erhält man eine syrupöse Flüssigkeit, die noch schwach gelblich gefärbt ist, durch entsprechende Reinigung (Entfärben mit Kohle) wird sie nach dem Concentriren über Schwefelsäure im Vacuum als gummiartige, sehr hygroskopische Masse erhalten, die selbst nach langem Stehen nicht krystallisirte.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Essigäther und Aceton auf; aber auch aus diesen Lösungen konnte eine Abscheidung der Säure in Krystallen nicht erzielt werden. Ich habe daher auf die Analyse derselben verzichtet und ermittelte die Zusammensetzung durch die Analyse der Baryumverbindungen.

### Secundäres Baryumsalz.

Dasselbe bildet ein mikrokrystallinisches, weisses Pulver, welches aus der mit kohlensaurem Baryum in der Siedhitze neutralisirten Säurelösung nach dem Concentriren beim längeren Stehen im Exsiccator allmählich abgeschieden wird. Das Salz ist im Wasser ziemlich leicht löslich. Die Baryumverbindung enthält Krystallwasser, welches sie erst bei 220° vollständig entlässt. Die Baryumbestimmung des bei der angegebenen Temperatur getrockneten Salzes ergab:

0·0809 *g* Substanz gaben 0·06 Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

| | | $C_7H_6BaO_6$ |
|---|---|---|
| Ba | 43·58 | 42·41 |

Die mitgetheilte Analyse lieferte in Folge der geringen Menge der Substanz nicht genaue Resultate. Eine Wieder-

holung der Bestimmung konnte ich leider nicht vornehmen, da ich die Hauptmasse des Salzes durch ein Versehen sofort für die Darstellung des tertiären Salzes verwendete.

### Tertiäres Baryumsalz.

Die Lösung der vorhin beschriebenen Verbindung reagirt wie die betreffende Verbindung der Cinchonsäure schwach sauer. Zur Darstellung des tertiären Salzes habe ich die sehr verdünnte, wässerige Lösung des secundären Salzes in der Siedhitze mit einer verdünnten Ätzbarytlösung bei Abschluss von Luft genau neutralisirt. Beim Abdampfen der Lösung in einer Platinschale schied sich endlich die Verbindung in Form einer glanzlosen, krümligen Masse ab, welche unter dem Mikroskope betrachtet, aus feinen, zu Drusen verwachsenen Nadeln besteht. Das tertiäre Salz ist, einmal abgeschieden, im Wasser sehr schwierig löslich. Auch diese Verbindung enthält Wasser, welches erst in höherer Temperatur entweicht. Die Analyse der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten, bei 200° getrockneten Substanz gab Werthe, welche mit den für das tertiäre Salz gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

(I) 0·4680 *g* Substanz gaben 0·2748 *g* Kohlensäure und 0·0722 Wasser.

(II) 0·4680 *g* Substanz gaben 0·3942 *g* Baryumsulfat.

(III) 0·3078 *g* Substanz gaben 0·2650 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

| | I | II | III | $Ba(C_7H_7O_7)_2$ |
|---|---|---|---|---|
| C | 20·44 | — | — | 20·56 |
| H | 1·71 | — | — | 1·70 |
| Ba | — | 49·52 | 50·61 | 50·30 |

Die Zusammensetzung des beschriebenen Esters, sowie des secundären Baryumsalzes und der Umstand, dass durch anhaltende Einwirkung von Ätzbaryt eine Umwandlung desselben in das tertiäre Salz erfolgt, lassen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass das stickstofffreie Zersetzungsproduct der Chinolinsäure eine Lactonsäure ist, die nach der Formel:

$C_7H_8O_6$ zusammengesetzt ist. Diese Auffassung wird bestätigt durch das Verhalten der Säure bei der

## Einwirkung von Jodwasserstoff.

Man erhält das Reductionsproduct beim Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sp. gw. 1·96) auf die Temperatur von 170 bis 180°.

Ich habe immer 3*g* der Säure im geschlossenen Rohre mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure durch 5 bis 6 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigt sich der Röhreninhalt von ausgeschiedenem Jod tief dunkelbraun gefärbt. Beim Öffnen entweicht etwas Jodwasserstoff, Kohlensäure konnte nicht aufgefunden werden. Die Flüssigkeit, in welcher voraussichtlich ein Jodproduct gelöst enthalten ist, habe ich zunächst durch Destillation im Kohlensäurestrom von der Hauptmenge der überschüssigen Jodwasserstoffsäure und des ausgeschiedenen Jods befreit. Die letzten Mengen dieser Körper wurden durch längeres Erhitzen des Destillationsrückstandes am Wasserbade so gut als möglich vertrieben.

Der braunschwarz gefärbte zähe Abdampfrückstand wurde nunmehr im Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Natriumamalgam so lange behandelt, bis die Flüssigkeit vollkommen entfärbt war; dabei ist zu achten, dass die Reaction der Lösung stets sauer bleibt. Sowie Entfärbung eingetreten ist, filtrirt man von einigen ausgeschiedenen harzigen Flocken und scheidet mit Silbersulfatlösung das Jod aus. Das Filtrat vom Jodsilber wird nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff am Wasserbade so weit concentrirt, dass beim Abkühlen die Ausscheidung von saurem, schwefelsaurem Natron erfolgt. Dann wird mit Äther so lange ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnimmt.

Die vereinten ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren einen schwach gelblich gefärbten Syrup, der schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Diese Ausscheidung wurde durch Absaugen von der geringen Menge Mutterlauge befreit und hierauf in Essigäther gelöst und mit Kohle entfärbt.

Beim Abdunsten scheidet sich die Säure nun in kleinen, farblosen Krystallnädelchen ab, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther schwieriger löslich sind. In Benzol und Chloroform ist die Verbindung unlöslich. Die aus Essigäther gewonnene Substanz zeigt keinen constanten Schmelzpunkt, derselbe liegt zwischen 80 und 90° C.; nach dem Trocknen im Vacuum, wobei die Probe constantes Gewicht annimmt, steigt der Schmelzpunkt auf 101° C. (uncorr.). Die Verbrennung dieser im Vacuum getrockneten Säure ergab folgende Werthe:

0·2498 *g* Substanz gaben 0·4174 *g* Kohlensäure und 0·1305 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

C........45·57
H........ 5·80

Diese Zahlen stimmen mit der Formel einer Tricarbonsäure $C_7H_{10}O_6$ nicht vollkommen überein. Da es den Anschein hatte, dass die im Vacuum getrocknete Verbindung noch immer Essigäther enthielt, so habe ich eine grössere Quantität derselben anhaltend bei der Temperatur 73° erhitzt, dabei zeigte sich, dass wirklich Essigäther verflüchtigt wurde, und dass erst nach längerer Zeit constantes Gewicht zu erzielen möglich war. Die Probe hatte im Ganzen ca. 12·5% verloren.

Dieser durch den Weggang von Essigäther bedingte Gewichtsverlust stimmt näherungsweise auf die Formel: $3(C_7H_{10}O_6) + CH_3-COOC_2H_5$; es scheint demnach die Tricarbonsäure die Eigenschaft zu besitzen, mit dem Äther eine Doppelverbindung zu liefern. In der That stimmen die bei der Verbrennung gefundenen Werthe mit den aus der angeführten Formel gerechneten vollkommen überein.

| | $3(C_7H_{10}O_6)+CH_3COOC_2H_5$ | gefunden |
|---|---|---|
| C........... | 45·59 | 45·57 |
| H .......... | 5·77 | 5·71 |

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen betrug:

| berechnet | gefunden |
|---|---|
| 13·3% | 12·5 |

Dass das durch Behandeln mit Jodwasserstoff entstandene Reductionsproduct wirklich eine nach der Formel $C_7H_{10}O_6$ zusammengesetzte Säure ist, ergibt sich durch die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Probe.

Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Säure beim längeren Stehen der im Vacuum concentrirten Flüssigkeit in kleinen, farblosen Krystallkörnern ab, welche in lufttrockenem Zustande krystallwasserfrei sind. Der Schmelzpunkt der aus Wasser gewonnenen Säure wurde zu 109—111° C. gefunden, welcher sich auch durch weiteres Umkrystallisiren und Trocknen nicht mehr änderte.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·2363 *g* Substanz gaben 0·3818 *g* Kohlensäure und 0·1169 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $C_7H_{10}O_6$ |
|---|---|---|
| C | 44·06 | 44·21 |
| H | 5·48 | 5·26 |

Die gegebene Formel habe ich durch die Untersuchung des Kalksalzes verificirt.

### Calciumsalz.

Dasselbe wurde durch Absättigen der Säurelösung mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Die vom überschüssigen Carbonat filtrirte Lösung scheidet nach dem Eindampfen das Salz in Form eines mikrokrystallinischen weissen Pulvers ab. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, enthält Krystallwasser und zeigt neutrale Reaction.

Das bei 200° C. zur Gewichtsconstanz gebrachte Salz ergab:

0·2003 *g* Substanz gaben 0·0683 *g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

| | | $Ca_3(C_7H_7O_6)_2$ |
|---|---|---|
| Ca | 24·36 | 24·29 |

Das lufttrockene Salz enthält 10 Moleküle Wasser.

0·2768 *g* Substanz verloren bei 200° 0·0765 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | | $\underbrace{Ca_3(C_7H_7O_6)_2+10H_2O}$ |
|---|---|---|
| $H_2O$... | ...27·63 | 26·70 |

Die aus dem stickstofffreien Reductionsproducte der Chinolinsäure entstehende Säure ist aus den mitgetheilten analytischen Resultaten als Tricarbonsäure zu betrachten, welche mit Rücksicht auf die früher angegebene Formel I nach dem Schema

$$\begin{array}{l} COOH \quad (2) \\ | \\ CH-CH_2-CH_2-COOH \quad (1) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \quad (3) \end{array}$$

zusammengesetzt ist und demnach als α-γ-δ-Butenyl-Tricarbonsäure anzusprechen ist.

Diese Auffassung findet eine Rechtfertigung durch die Zersetzung, welche die Säure in höherer Temperatur erleidet, wobei Abspaltung von Kohlensäure stattfindet. Eine nach der gegebenen Formel zusammengesetzte Säure kann:

durch Abspaltung der mit 1 bezeichneten COOH-Gruppe Äthylbernsteinsäure;
durch Abspaltung der mit 2 bezeichneten COOH - Gruppe n. Adipinsäure;
durch Abspaltung der mit 3 bezeichneten COOH - Gruppe α-Methylglutarsäure

liefern.

Bis nun ist es mir nur gelungen, eine Abtrennung der mit 2 bezeichneten COOH-Gruppe zu erzielen und ich habe nur die normale Adipinsäure isoliren können, glaube aber bestimmt annehmen zu können, dass neben dieser auch α-Methylglutarsäure gebildet wird.

Jedenfalls ist die Bildung der normalen Adipinsäure eine gewichtige Stütze für die Richtigkeit der aufgestellten Structurformel. Man erhält die Adipinsäure aus der α-γ-δ-Butenyl-Tricarbonsäure durch trockene Destillation. Am zweck-

mässigsten erscheint es, kleine Mengen der Säure rasch zu destilliren, dabei bildet sich unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung ein öliges Destillat, das nach dem Erkalten Ansätze von Krystallen liefert. Da aber ein vollständiges Erstarren nicht erfolgte, so habe ich das Destillat durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Ätzbaryt in das Baryumsalz verwandelt.

Hiedurch wurde eine geringe Menge harziger, schmieriger Producte entfernt. Aus dem Baryumsalz wurde in der mehrfach erwähnten Weise durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Bleicarbonat und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die Säure wieder abgeschieden.

Die concentrirte wässerige Lösung liefert beim Stehen über Schwefelsäure harte, schwach glänzende, zu Krusten verwachsene Krystalle, die von der zähflüssigen Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurden.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich die Säure vollkommen farblos und rein. Die Substanz ist in Benzol vollkommen unlöslich und man kann durch Extraction derselben eine kleine Menge einer zweiten Säure, die vermuthlich α-Methylglutarsäure ist, abtrennen.

Die reine Säure zeigt den Schmelzpunkt von 148—149° C. (uncorr.) (Arppe[1] gibt denselben zu 148—149° C. an) und besitzt Eigenschaften, die mit dem Verhalten der normalen Adipinsäure vollkommen übereinstimmen, so dass an der Identität mit derselben nicht gezweifelt werden kann; eine Verbrennung habe ich wegen der geringen Menge nicht vornehmen können.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Weidel meinen tiefgefühlten Dank für die vielfache Belehrung und Hilfe im Laufe dieser Arbeit auszudrücken.

[1] Annal d. Chem. u. Pharm. 149, 202.

## XX. SITZUNG VOM 13. OCTOBER 1892.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Herr Secretär verhindert ist in der heutigen Sitzung zu erscheinen und begrüsst hierauf das neu eingetretene Mitglied Herrn Prof. Dr. Gustav v. Escherich im Namen der Classe.

Die Herren Regierungsrath Prof. Dr. F. Mertens in Graz und Prof. Dr. A. Weichselbaum in Wien danken für ihre Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. E. v. Mojsisovics übersendet für die Sitzungsberichte eine Mittheilung über: »Die Hallstätter Entwicklung der Trias«.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Elektrochemische Untersuchungen«. (III. Mittheilung.)

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: »Zur Lehre von den doppelt schräg gestreiften Muskelfasern«.

Vom Commando S. M. Schiffes »Pola« sind zwei weitere Telegramme im Wege der h. Marine-Section des k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministeriums eingelangt, und zwar:

Nr. 8. Rhodus, 8. October: Morgen Abfahrt nach Syra behufs Kohleneinschiffung.

Nr. 9. Syra, 10. October: Abfahrt Dienstag nach Corfu.

Der k. u. k. Oberst Herr Ludwig Roskiewicz, d. Z. in Wien, übersendet eine versiegelte Rolle behufs Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift: »Studie über Bergwesen«. (Mit 12 Special- und 2 Generalkarten-Blättern.)

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz, betitelt: »Anatomisch-physiologische Untersuchungen über das tropische Laubblatt. I. Abhandlung: Über die Transpiration einiger Tropenpflanzen«.

---

## XXI. SITZUNG VOM 20. OCTOBER 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1892) des 101. Bandes der Abtheilung I der Sitzungsberichte vor.

Der a. o. Gesandte und bevollmächtigte Minister der Schweiz am k. u. k. Hofe in Wien, Herr A. O. Aepli, übermittelt im Auftrage seiner Regierung die von derselben herausgegebene Publication: »Die Neuenburgischen Marine-Chronometer, beobachtet und prämiirt auf der Neuenburger Sternwarte«.

Vom Commando S. M. Schiffes »Pola« ist eine telegraphische Nachricht ddo. Corfu 14. October eingelaufen, welche lautet: Tiefseearbeiten beendet, Abfahrt Mittwoch.

Herr Prof. J. Luksch an der k. u. k. Marine-Akademie in Fiume und Mitglied der Tiefsee-Expedition übersendet aus Corfu einen vorläufigen Bericht über die Resultate der auf der dritten Reise S. M. Schiffes »Pola« im Sommer 1892 im östlichen Mittelmeere zwischen dem Meridian von Rhodus bis zur syrischen Küste ausgeführten physikalisch-oceanographischen Arbeiten.

Herr Dr. H. Malfatti, Privatdocent an der k. k. Universität zu Innsbruck, übersendet eine im Laboratorium für angew. medicin. Chemie an dieser Universität ausgeführte Arbeit, betitelt: »Einige Versuche über die Zersetzbarkeit von Salzlösungen durch Capillarwirkung«.

Der Secretär legt eine von Herrn Johann Kämpf, Lehrer in Werlsberg (bei Joachimsthal), eingesendete Abhandlung vor, welche betitelt ist: »Einheit der Naturkraft oder Wärme als alleinherrschende Macht im Weltall«.

Ferner theilt der Secretär ein ihm neuerlich zugekommenes Schreiben des Herrn Dr. C. Diener, ddo. Joshimáth (Gurwhal), 19. September 1892, über die geologische Expedition in den Himalaya mit.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. v. Mojsisovics theilt ebenfalls ein Schreiben des Herrn Dr. Carl Diener vom selben Tag und Ort mit.

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über die an Eisenkörpern im Magnetfelde wirksamen Oberflächenspannungen«.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## XXII. SITZUNG VOM 3. NOVEMBER 1892.

Die Nachricht von dem am 24. October l. J. erfolgten Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Prof. Dr. Anton Gindely in Prag wurde in der Gesammtsitzung der kaiserl. Akademie vom 27. October l. J. zur Kenntniss genommen und das Beileid über diesen Verlust von der Versammlung zum Ausdruck gebracht.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: »Zur Lehre von den Structur- und Zuckungsverschiedenheiten der Muskelfasern«.

Der Secretär legt eine im anatomischen Institute der k. k. Universität in Graz von Herrn stud. med. Meinhard Pfaundler ausgeführte Arbeit vor, betitelt: »Zur Anatomie der Nebenniere«.

Ferner legt der Secretär eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien von dem Privatdocenten Herrn Dr. Gustav Jäger: »Über die Art der Kräfte, welche Gasmolekeln auf einander ausüben«, vor.

Herr Stefan Heinrich, Ingenieur in Wien, übermittelt behufs Wahrung der Priorität ein versiegeltes Schreiben mit der Aufschrift: »Kräfte im Raume«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien: »Über das sichtbare und ultraviolette Emissions-Spectrum der Ammoniak-Oxygen-Flamme (Ammoniak-Spectrum)«.

Herr Dr. Eduard Mahler überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Der Kalender der Babylonier« (II. Mittheilung).

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Bergbohm, J., Entwurf einer neuen Integralrechnung auf Grund der Potential-, Logarithmal- und Numeralrechnung. Die rationalen algebraischen und die goniometrischen Integrale. Leipzig, 1892; 8°.

Fletcher, L., M. A., F. R. S., The Optical Indicatrix and the transmission of light in crystals. London, 1892; 8°.

Publicationen für internationale Erdmessung, astronomische Arbeiten des k. k. Gradmessungs-Bureau, ausgeführt unter Leitung des Hofrathes Theodor v. Oppolzer; nach dessen Tode herausgegeben von Prof. Dr. Edmund Weiss und Dr. Robert Schram. IV. Band. Längenmessungen. Wien, 1892; 4°.

Wilhelm Weber's Werke, herausgegeben von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. I. Band: Akustik, Mechanik, Optik und Wärmelehre (mit dem Bildnisse Wilhelm Weber's und 13 Tafeln), besorgt durch Waldemar Voigt. — II. Band: Magnetismus (mit 10 Tafeln), besorgt durch Eduard Rietke. Berlin 1892; 8°.

## XXIII. SITZUNG VOM 10. NOVEMBER 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni und Juli 1892) des 101. Bandes der Abtheilung III der Sitzungsberichte vor.

Die Naturforschende Gesellschaft in Danzig ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der Feier ihres 150jährigen Stiftungsfestes am 2. und 3. Jänner 1893 ein.

Der Secretär berichtet, dass die wissenschaftliche Expedition S. M. Schiffes »Pola« von ihrer diesjährigen III. Forschungsreise im östlichen Mittelmeere zurückgekehrt und das Expeditionsschiff am 22. October, 7 Uhr früh im Centralhafen von Pola eingelaufen ist.

Ferner legt der Secretär eine Abhandlung von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz vor, betitelt: »Die Dichte der Erde, berechnet aus der Schwerebeschleunigung und der Abplattung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung des Herrn Ingenieurs Victor Schumann in Leipzig über eine neue ultraviolett empfindliche Platte und die Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen.

Herr stud. phil. Thaddäus Garbowski in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Materialien zu einer Lepido-

pterenfauna Galiziens, nebst systematischen und biologischen Beiträgen«.

Herr Dr. A. Kreidl, Assistent am physiologischen Institut der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Weitere Beiträge zur Physiologie des Ohrlabyrinthes« (I. Mittheilung).

# XXIV. SITZUNG VOM 17. NOVEMBER 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1892) des 101. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte, ferner das Heft IX (November 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Ferner legt der Secretär folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Gesetzmässiger Vorgang beim Factorenzerlegen eines Polynoms«, von Herrn k. und k. Hauptmann Josef Baschny, Lehrer an der Infanterie-Cadettenschule zu Karlstadt in Croatien.

2. »Luftelektricitätsmessungen im Luftballon«, von Dr. Josef Tuma, Assistent am physikal.-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Emil Weyr in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über algebraische $J^n_{n-1}$ auf Trägern vom Geschlechte Eins«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Emerich Selch: »Über das Diresorcin und die Einwirkung der Schwefelsäure auf dasselbe«.

Herr Dr. Jos. Finger, Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über jenes Massenmoment eines materiellen Punktsystems, welches aus dem Trägheitsmomente und dem Deviationsmomente in Bezug auf irgend eine Axe resultirt«.

# Über das Diresorcin und die Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe

von

**Emerich Selch.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Barth und Schreder[1] erklärten das von ihnen zuerst durch Schmelzen von Resorcin mit Ätznatron neben Phloroglucin als Nebenproduct erhaltene Diresorcin als symmetrisches Tetraoxydiphenyl auf Grund der Vorstellung, dass ebenso, wie durch Lockerung des metasymmetrischen Wasserstoffatomes im Resorcinmoleküle und Einschiebung eines Sauerstoffatomes an dieser Stelle Phloroglucin gebildet wird, so auch durch die Wegoxydation dieser Wasserstoffatome in zwei Resorcinmolekülen diese zum Diresorcin zusammentreten. Demnach würde die Constitution des Diresorcins der Formel entsprechen:

CH<br>
(HO)C C(OH)<br>
HC CH<br>
C<br>
C<br>
HC CH<br>
(HO)C C(OH)<br>
CH

Später haben Herzig und Zeisel[2] durch die Darstellung eines Äthyldiresorcintetraäthers $C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_5)_4$ gezeigt,

[1] B. B. 12, 503.

[2] M. 1890, 413.

dass das Diresorcin sich bei der Äthylirung ähnlich dem Resorcin verhält, woraus man auf die Metastellung der beiden Hydroxyle wenigstens in einem der beiden Benzolkerne schliessen könnte, aber ein sicherer Beweis ist bisher weder für, noch gegen die obige Hypothese erbracht worden. Ein Weg, um in die Constitution des Diresorcins einzudringen, ist von Schultz[1] durch die Oxydation von Diphenyl zu Benzoësäure gezeigt worden. Gelänge es, nach analoger Reaction, Diresorcin oder dessen Derivate in Abkömmlinge einer Dioxybenzoësäure überzuführen, so würde hiedurch die Constitution des Diresorcins in einer jeden Zweifel ausschliessenden Weise erschlossen sein. Die Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, ergaben nur bei der Oxydation des Tetraäthyläthers des Diresorcins ein geringes positives Resultat, während Diresorcin selbst, sowie dessen Tetracetylproduct sowohl bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, wie mit Chromsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannten. Die Oxydation des Tetraäthyläthers wurde in der Weise vorgenommen, dass in die nahe zum Siedepunkte erhitzte Lösung des Äthers in Eisessig die berechnete Menge reiner Chromsäure, gleichfalls in Eisessig gelöst, in kleinen Partien eingetragen wurde. Es fand jedesmal stürmische Entwicklung von Kohlensäure statt, wobei sich die Lösung rein grün färbte, während die entweichenden Dämpfe deutlichen Aldehydgeruch zeigten. Nachdem alle Chromsäure eingetragen war, wurde die Lösung mit Wasser stark verdünnt und mit Äther behandelt. Nachdem aus dem ätherischen Auszuge durch wiederholtes Schütteln mit wenig Wasser der grösste Theil der gelösten Essigsäure entfernt worden war, wurde mit verdünnter Kalilösung geschüttelt, und diese nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder mit Äther behandelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine stark nach Essigsäure riechende, schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche nach Abdunsten der Essigsäure braune Krystallnadeln hinterliess. Diese wurden aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, und die so erhaltenen noch schwach gefärbten Nadeln ergaben einen Schmelzpunkt von 97—98°.

[1] A. 174, 206.

Wegen der minimalen Ausbeute — sie betrug kaum 0·1% des angewendeten Äthers — musste von einer Analyse Abstand genommen werden. Der gefundene Schmelzpunkt würde im Zusammenhange mit der Schwerlöslichkeit der Krystalle in Wasser und ihrer leichten Löslichkeit in Natriumcarbonat für eine Diäthoxybenzoësäure sprechen, in der $CO_2H:OH:OH = 1:2:4$. Rückschliessend auf die Constitution des Diresorcins würde sich daraus für einen der beiden Benzolkerne die Formel ergeben:

```
        (OH)
         C
HC  /      \  CH
   |        |
HC  \      /  C(OH)
         C
```

.

Dic minimale Ausbeute und das einzige Kriterium des Schmelzpunktes machen aber einen solchen Schluss sehr unsicher. Die Versuche, unsymmetrisch constituirte Derivate des Diresorcins darzustellen und dadurch ein verschiedenes Verhalten der beiden Benzolkerne bei der Oxydation zu erzielen, blieben erfolglos. Weder die Äthylirung mit 1, 2 und 3 Molekülen Jodäthyl und Kali, noch die Einwirkung von Amylnitrit oder Salpetersäure ergab isolirbare Körper des gewünschten Charakters. Dagegen hatte die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Diresorcin Erfolg, und zwar ergeben sich verschiedene Producte, je nachdem man Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze einwirken lässt.

Trägt man in Schwefelsäure, die auf 150—160° erhitzt ist, getrocknetes und feingepulvertes Diresorcin in kleinen Portionen unter stetem Umrühren ein, so löst es sich mit dunkelbrauner Farbe, und beim Abkühlen erstarrt die Lösung, wenn man auf 6—7 Theile concentrirter Schwefelsäure einen Theil Diresorcin genommen hat, zu einem dicken Brei von schwarzgrau gefärbten, kleinen Krystallnadeln. Da ein Absaugen an der Pumpe nicht durchführbar war, wurden die Krystalle, um die überschüssige Schwefelsäure wegzuschaffen, auf Thonplatten gestrichen. Sie werden dadurch fast trocken gesaugt und sind dann in Wasser leicht löslich, was auf die noch anhaftende



Schwefelsäure zurückzuführen ist, da das reine Product in kaltem Wasser fast unlöslich ist. In die zum Kochen erhitzte Lösung der Krystalle in Wasser wird dann zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure Blei- oder Baryumcarbonat bis zur neutralen Reaction eingetragen. Das ausgeschiedene Sulfat wird an der Pumpe abgesaugt, und aus der klaren, heissen Lösung scheiden sich dann beim Abkühlen farblose seidenglänzende Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein sind. Sie sind dann in kaltem Wasser und in Äther fast vollkommen unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen bis auf 300° verändern sie sich nicht, höher erhitzt verkohlen sie, ohne zu schmelzen oder zu sublimiren. Sie zeigen vollkommen neutrale Reaction, sind in Kali leicht löslich und werden daraus durch Säuren wieder unverändert ausgeschieden. Die Elementaranalyse im Bleichromatrohre mit vorgelegtem Bleisuperoxyd ergab folgende Zahlen:

I. 0·1951 *g* Substanz (bei 110° getrocknet) lieferten 0·3682 *g* $CO_2$ und 0·0546 *g* $H_2O$.

II. 0·3612 *g* Substanz lieferten 0·5949 *g* $CO_2$ und 0·0819 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{12}H_8SO_6$ |
| C | 51·47 | 51·31 | 51·43 |
| H | 3·11 | 2·88 | 2·86 |

Die Schwefelbestimmung, nach der Methode von Kolbe im Rohre mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat ausgeführt, ergab:

0·3376 *g* Substanz lieferten 0·2856 *g* $BaSO_4$ entsprechend 11·61% S statt 11·43.

Um die Anwesenheit der vier freien Hydroxyle zu erweisen, wurde ein Tetracetylproduct dargestellt. 3 *g* der Substanz wurden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, das Product in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nahezu gleich der theoretischen.

Das Tetracetat bildet seidenglänzende Nadeln, die nur wenig grösser sind als die des nicht acetylirten Körpers, denen sie sonst täuschend ähnlich sind. Sie schmelzen bei 256° und zeigen die gleichen Lösungsverhältnisse wie jener. Zur Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen wurden 0·6189 *g* des Acetats mit 100 $cm^3$ Natronlauge, von der 1 $cm^3$ 0·010529 *g* NaOH enthielt, im Silberkolben durch einige Stunden im Ölbade gekocht, und die Flüssigkeit hierauf mit Schwefelsäure, von der 1 $cm^3$ 0·01829 *g* $H_2SO_4$ enthielt, entsprechend 0·01493 *g* NaOH, titrirt. Es wurden zur Neutralisation verbraucht 55·7 $cm^3$ Schwefelsäure entsprechend 0·8316 *g* NaOH. Zur Verseifung des Acetats wurden also verwendet: 0·2213 *g* NaOH entsprechend 38·44% $C_2H_3O$ statt 38·39%. Ein Controlversuch mit dem nichtacetylirten Körper ergab bei Verwendung von 0·2069 *g* Substanz einen Verbrauch von 0·0002887 *g* NaOH, welche auf $C_2H_3O$ umgerechnet 0·15% desselben ergeben würden.

Nach diesem Verhalten ist der durch Einwirkung heisser Schwefelsäure auf Diresorcin gebildete Körper wohl als ein Monosulfon des Diresorcins anzusprechen, von der Zusammensetzung $C_{12}H_4SO_2(OH)_4$.

Ein Versuch einer Reduction des Sulfons durch Jodwasserstoffsäure im Rohre ergab kein Resultat; das Sulfon wurde unverändert zurückerhalten.

Anders gestaltet sich die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Diresorcin bei gewöhnlicher Temperatur. In vier Theile concentrirter Schwefelsäure wurde ein Theil Diresorcin unter stetem Umrühren in kleinen Partien eingetragen. Es löst sich darin unter schwacher Erwärmung mit hellgelber Farbe, und nach einigen Stunden erstarrt die ölige Flüssigkeit zu einem körnigen, eigelb gefärbten Krystallbrei. Nachdem durch Aufstreichen auf Thonplatten der grösste Theil der überschüssigen Schwefelsäure entfernt war, wurde das Product in Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Bleicarbonat versetzt, so lange eine herausgenommene Probe noch Schwefelsäurereaction zeigte. Hierauf wurde abgesaugt, und aus der hellbraun gefärbten Lösung krystallisiren nach eintägigem Stehen hellbraun gefärbte, zu kleinen Drusen vereinigte Prismen. Sie wurden von der

Mutterlauge getrennt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Entsprechend den Ergebnissen der Analyse sind sie wohl als ein neutrales Bleisalz einer Disulfonsäure des Diresorcins aufzufassen von der Zusammensetzung $C_{12}H_4(OH)_4(SO_3)_2Pb+4H_2O$. Sie sind in heissem Wasser leicht löslich, ein Theil aber bleibt immer ungelöst als hellbraunes Pulver zurück, das sich auch beim Eindampfen der Mutterlauge ausscheidet. Durch Zerlegen dieses Pulvers, das wohl ein basisches Bleisalz darstellen dürfte, mit Schwefelwasserstoff und abermaliges Behandeln des von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrates mit Bleicarbonat können noch weitere Mengen des krystallisirten neutralen Bleisalzes erhalten werden. Dieses bleibt immer hellbraun gefärbt trotz mehrmaligen Umkrystallisirens. Auch Behandlung mit Thierkohle blieb erfolglos. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterzogen:

I. 0·8493 *g* Substanz lieferten 0·6803 *g* $CO_2$ und 0·1889 *g* $H_2O$.
II. 0·5783 *g* Substanz lieferten 0·4624 *g* $CO_2$ und 0·1243 *g* $H_2O$.

In hundert Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{12}H_8O_4(SO_3)_2Pb+4H_2O$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 21·85 | 21·81 | 22·02 |
| H | 2·47 | 2·39 | 2·45 |

Die Bleibestimmung durch Glühen des Salzes, Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure und Schwefelsäure ergab:

1·3175 *g* Substanz lieferten 0·6142 *g* $PbSO_4$ entsprechend 31·79% Pb statt 31·50%.

Die Schwefelbestimmung nach der Methode von Bunsen-Russel durch Glühen mit Quecksilberoxyd und Natriumcarbonat ergab:

3·1207 *g* Substanz lieferten 2·2677 *g* $BaSO_4$ entsprechend 9·98% S statt 9·79%.

Eine directe Bestimmung des Krystallwassers konnte nicht vorgenommen werden, da sich das Salz bei längerem Erhitzen auf 100—110° zersetzt. Es nimmt anfangs eine hellgelbe

Farbe an, die bei weiterem Erhitzen immer dunkler wird: schliesslich beschlagen sich die Wände des Tiegels mit einem violetten Anflug, wobei das Gewicht beständig abnimmt. Beim Glühen bleibt dann rein weisses Bleisulfat zurück. Dessgleichen blieben alle Versuche, die freie Sulfonsäure, sowie andere Salze derselben darzustellen, erfolglos. Jene verschmiert sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung, diese sind in Wasser zu leicht löslich und scheiden sich erst beim völligen Eindampfen der wässerigen Lösung zum Theile amorph, zum Theile in stark gefärbten Krystallen aus, die einer weiteren Reinigung durch Umkrystallisiren, Behandlung mit Thierkohle etc. unzugänglich sind. Zum Theile werden sie auch nach kurzer Zeit basisch.

Um die freie Disulfonsäure darzustellen, wurde auch der Versuch gemacht, sie in Form ihres Tetracetylderivates abzuscheiden. Aber sowohl bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler, wie mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre wurde nur eine intensiv violett gefärbte, amorphe Masse erhalten, die allen Versuchen, sie rein zu erhalten, widerstand. Das gleiche Product bildet sich bei der Behandlung von Tetracetyldiresorcin mit Schwefelsäure und scheint auch der von Herzig und Zeisel[1] angegebenen Reaction auf Diresorcin zu Grunde zu liegen.

[1] Monatshefte 1890, 422.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II. a.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

## XXV. SITZUNG VOM 1. DECEMBER 1892.

Die American Philosophical Society in Philadelphia ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der Feier ihres 150jährigen Gründungsfestes in den Tagen vom 22. bis 26. März 1893 ein.

Herr Dr. V. Hilber in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Fauna der Pereiraïa-Schichten von Bartelmae in Unter-Krain«.

Herr Gejza v. Bukowski übersendet eine vorläufige Notiz über die Molluskenfauna der levantinischen Bildungen der Insel Rhodus.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Über die Temperaturfunction der Zustandsgleichung der Gase«, vor.

Ferner legt der Secretär ein von dem k. k. Bezirkshauptmann i. R. Herrn Emanuel Puchberger in Wien behufs Wahrung der Priorität eingesendetes versiegeltes Manuscript vor, mit der Aufschrift: »Lösung eines mathematischen Problems«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über die Kometenentdeckungen der letzten Zeit, und zwar über jene, welche Holmes am 6. November und über jene, welche Brooks am 20. November l. J. gelang.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung der Herren Director Dr. J. M. Eder und E. Valenta

in Wien über einige neue Linien im brechbarsten, ultravioletten Emissionsspectrum des metallischen Calciums.

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Le Prince Albert I[er], Prince de Monaco, Résultats de Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Fascicule II. Contribution à l'étude des Spongiaires de l'Atlantique Nord par E. Topsent. (Avec onze Planches.) Publiés sous Sa direction avec le concours de M. Le Baron Jules de Guerne, Chargé des Travaux zoologiques à bord. Imprimerie de Monaco, 1892; 4°.

Adamkiewicz A., Untersuchungen über den Krebs und das Princip seiner Behandlung. (Experimentell und klinisch.) (Mit 8 Tafeln.) Wien, 1893; 8°.

Festschrift für die Mitglieder der XXVI. Wanderversammlung ungarischer Ärzte und Naturforscher: Beiträge zu einer Monographie der königl. freien Stadt Kronstadt. Herausgegeben auf Kosten der Festgemeinde. Kronstadt, 1892; 8°.

# Bestimmung der Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen

von

**H. Kronberg.**

Angeregt durch die Untersuchungen von v. Babo und Wüllner über die Dampftension von Lösungen habe ich eine neue Methode zur Bestimmung der Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen aufgefunden, welche an Vielseitigkeit der Anwendbarkeit und Einfachheit der Ausführung die kryoskopische Methode weit hinter sich lässt. Die Methode stützt sich auf allgemeine Betrachtungen über die Eigenschaften der Oberfläche von Flüssigkeiten, deren Moleküle mit einem geringen Procentsatz von Molekülen anderer Art untermischt sind. Die oberste Schicht von Molekülen in einer solchen Flüssigkeit muss, wenn man sie genau in einer horizontalen Ebene neben einander placirt annimmt, denselben Procentsatz von Molekülen beiderlei Art wie die gesammte Flüssigkeit aufweisen, so dass bei differenten Eigenschaften der beiderlei Moleküle die oberflächliche Molekülschicht einen Maasstab für die ganze Mischung bildet.

Sind nun in einer Flüssigkeit verdampfbare (flüchtige) und nicht flüchtige Stoffe, beziehungsweise Moleküle in einem bestimmten Procentsatz gemischt vorhanden, so liegen an der Oberfläche, wie oben entwickelt, die flüchtigen und nichtflüchtigen Moleküle in genau demselben Procentsatz in einer Horizontalebene nebeneinander, es ist also nur einer dem Procentsatz entsprechenden Menge flüchtiger Moleküle im gegebenen Momente die Gelegenheit zur Verdunstung gegeben, wahrend der Procentsatz nichtflüchtiger Moleküle träge zwischen den flüchtigen Molekülen an der Oberfläche ruht.

Vergleicht man nun mehrere Flüssigkeiten, in welchen je zwei Stoffe, ein flüchtiger und ein nichtflüchtiger, in äquimolecularem Verhältnisse gemischt sind, so ergibt sich, dass alle diese Mischflüssigkeiten in der oberflächlichen Molecularschicht (bei sonst gleichen Verhältnissen, besonders gleichem Quadratinhalt der Oberflächen) denselben Procentsatz der Anzahl von Molekülen der beiderlei Art aufweisen müssen.

Sind die flüchtigen Moleküle in allen zum Vergleich stehenden Fällen gleicher Art, so folgt für diesen besonderen Fall, dass die Gelegenheit zur Verflüchtigung an allen diesen Oberflächen gleich gross sein muss, da bei ihnen ein gleich grosser Procentsatz gleicher flüchtiger Moleküle an der Oberfläche liegt.

Es müssen also z. B. äquimoleculare Lösungen von festen Stoffen in flüchtigen Flüssigkeiten, wie Lösungen von Salzen oder Alkalien in Wasser, oder Alkohol, Lösungen organischer Körper in Wasser, beziehungsweise Alkohol, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Äther u. s. w., Lösungen von Säurehydraten schwer-, beziehungsweise nichtflüchtiger Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, in Wasser ceteris paribus gleiches Verdunstungsvermögen zeigen, mag man die Verdunstung unter dem Exsiccator über Schwefelsäure, Chlorzink, Ätzkalk oder Chlorcalcium, beziehungsweise anderen Absorptionsmitteln oder unter Ausschluss aller störenden Einflüsse selbst an freier Luft vor sich gehen lassen.

(Bei anderen der genannten Lösungsmittel sind für den Exsiccator zweckmässig andere Absorptionsmittel auszuwählen z. B. für Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.)

Es müssen also, um ein weiteres Beispiel zu geben, zwei organische Verbindungen, in äquimolecularen Mengen in Aceton oder Chloroform zur Lösung gebracht, gleiche Gewichtsverluste der Lösungen ergeben, wenn man letztere unter genau denselben Bedingungen der Verdunstung, z. B. bei gewöhnlicher Temperatur, überlässt und genau nach gleicher Zeitdauer der Verdunstung, z. B. 24 Stunden, wieder wägt. Als Zeitdauer wird dabei die Zeit angenommen, während welcher das Verdunstungsgefäss nicht bedeckt gewesen ist, während es vorher

und nachher durch sorgfältig aufgeschliffene Deckgläser gegen jede Verdunstung geschützt gehalten wird, so dass auch die Zeit, welche zu den Wägungen erforderlich ist, ausser Betracht fallen kann.

Um nun die Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen zu bestimmen, bedarf es eines vergleichenden Versuchs mit einer Verbindung von schon anderweit bekanntem Moleculargewicht unter Benutzung desselben Lösungsmittels. Um z. B. die Moleculargrösse einer beliebigen neu dargestellten nicht- oder schwerflüchtigen organischen Verbindung festzustellen, löst man dieselbe in geringem Procentsatz in einem geeigneten Lösungsmittel, je nach Umständen Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther, Anilin, Toluol, und stellt eine zweite annähernd gleichprocentige Lösung mit demselben Lösungsmittel und einer geeigneten nicht- oder schwerflüchtigen organischen Verbindung von genau bekannter Moleculargrösse, z. B. je nach den Umständen (d. h. besonders den Löslichkeitsverhältnissen beider zu vergleichender Verbindungen) Resorcin, Chinon, Carbazol, Alizarin, Dinitrotoluol, Amidoazobenzol, Harnstoff, Anthracen, Benzanilid, Azobenzol, Hippursäure, Acetophenon, Sulfonal, Antipyrin, Anthrachinon, Hydrochinon, α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtylamin, Paratoluidin, *m*- und *p*-Phenylendiamin, Phtalsäure-Anhydrid, Salicylsäure, *p*-Toluidin, her und stellt die Verdunstungsverluste beider Lösungen in Krystallisirschalen von genau gleichem Horizontalschnitts-Inhalt in gleicher Zeit und unter sonst gleichen Bedingungen fest.

Diese Verdunstungsverluste rechnet man auf reine flüchtige Flüssigkeit (100%) um und zieht je beide Werthe von einander ab, um die Verminderungen der Verdunstungsverluste zu erhalten. Diese beiden Verminderungen bei beiden Lösungen verhalten sich umgekehrt wie die Moleculargrössen der gelösten nicht flüchtigen Verbindungen, wonach man, da die eine der Moleculargrössen anderweit bekannt ist, die andere berechnen kann.

Die neue Methode zeichnet sich besonders dadurch aus, dass man ihre Genauigkeit durch Verlängerung der Verdunstungsdauer beliebig steigern kann, während die Genauig-

keit der kryoskopischen Methode im Wesentlichen einer Steigerung kaum fähig ist, wenn man von der selbstverständlichen Anwendung feinster Thermometer absieht. Ferner ist die Methode nicht wie die kryoskopische durch bequem liegende Erstarrungstemperaturen beschränkt, vielmehr bei der Mannigfaltigkeit der Lösungsmittel und Vergleichskörper viel allgemeiner anwendbar.

Die Grundlagen der vorliegenden neuen Methode zur Feststellung der Moleculargrösse stehen im Einklang zu Untersuchungen, welche neuerdings P. Lesage (Compt. rend. 1892, p. 473) angestellt hat, aus welchen sich speciell für zwei Alkalisalze: Chlorkalium und Chlornatrium ergab, dass die Verdampfungs-Geschwindigkeit der Lösungen bei gleicher Concentration für Chlorkalium grösser ist, als für Chlornatrium (mit kleinerem Moleculargewicht) und bei beiden Lösungen geringer als bei reinem Wasser. Eine einfache Betrachtung über die Relation zwischen Verdunstungs-Vermögen und Verdampfungs-Geschwindigkeit ergibt das von Lesage beobachtete Verhalten der Salzlösungen als nothwendige Folge der eingangs dargelegten Anschauungen.

## XXVI. SITZUNG VOM 9. DECEMBER 1892.

Herr Geheimrath Prof. Dr. Albert von Koelliker in Würzburg dankt für seine Wahl zum ausländischen Ehrenmitgliede der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. F. Mertens in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über einen algebraischen Satz«.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. C. Claus überreicht die Fortsetzung des von ihm herausgegebenen Werkes: »Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest«. Bd. X, Heft II. 1892.

Ferner überreicht Herr Hofrath Claus eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Anatomie der Pontelliden und das Gestaltungsgesetz der männlichen Greifantenne«.

## XXVII. SITZUNG VOM 15. DECEMBER 1892.

Der Secretär legt den 59. Band (Jahrgang 1892) der Denkschriften und die aus demselben veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (Erste Reise), ferner das erschienene Heft VIII (October 1892) des 101. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung: »Zur Geschichte und Kritik des Carnot'schen Wärmegesetzes«.

Ferner übersendet Prof. Mach eine vorläufige Mittheilung des Herrn Med. Cand. W. Pascheles: »Über ein elektrisches Mass der Circulation und Resorption in der menschlichen Haut«.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine von A. Zoebl und C. Mikosch in Brünn ausgeführte Arbeit, betitelt: »Die Function der Grannen der Gerstenähre«.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: »Über Vervollständigung von Involutionen auf Trägern vom Geschlechte Eins und über Steiner'sche Polygone« (II. Mittheilung).

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Prof. Karl Kolbenheyer unter dem Titel: »Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Tagestemperatur«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. C. Pomeranz: »Über das Bergapten« II.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Director Dr. J. M. Eder in Wien: »Über die Verwendbarkeit der Funkenspectren verschiedener Metalle zur Bestimmung der Wellenlänge im Ultravioletten, mit Bezug auf das Spectrum des Sonnenlichtes, Drummond'schen, Magnesium- und elektrischen Bogenlichtes«.

Der Vorsitzende Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: »Über das Gleichgewicht der Elektricität auf einer Scheibe und einem Ellipsoide«.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht einen IV. vorläufigen Bericht über: »Eine neue magnetische Aufnahme Österreichs«.

Herr Dr. H. Strache, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn S. Iritzer ausgeführte Arbeit: »Über die Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung«.

Herr Dr. Josef Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Arbeit, betitelt: »Beiträge zur Histologie und Histogenese der quergestreiften Muskelfasern des Menschen und einiger Wirbelthiere«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Otto Herman, J. S. v. Petényi, der Begründer der wissenschaftlichen Ornithologie in Ungarn 1799—1855. Ein Lebensbild. Schriften des ungarischen wissenschaftlichen Comités für den II. internationalen ornithologischen Congress. (Mit Titelbild.) Budapest, 1891; 4°.

Weinek J., Astronomische Beobachtungen an der k. k. Sternwarte zu Prag in den Jahren 1888—1891, nebst Zeichnungen und Studien des Mondes. Appendix zu den Jahrgängen 49—52. Prag 1893; 4°.

---

# Über das Bergapten

(II. Mittheilung)

von

**Dr. C. Pomeranz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben in Wien.

In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften vom 15. Juli 1891) habe ich gezeigt, dass das Bergapten ein Phloroglucinderivat ist, welchem die Formel $C_{12}H_8O_4$ zukommt, und mit Rücksicht auf sein Verhalten gegen verschiedene Agentien wie auf die aus ihm dargestellten Derivate, die Ansicht ausgesprochen, dass es der Methyläther eines Oxycumarin-Cumarons ist, dessen Constitution durch eine der drei folgenden Structurformeln ausgedrückt werden kann.

```
        CH3                     CH3                     CH3
         O                       O                       O
CH —  /  \  CH = CH        H  /  \  CH = CH        H  /  \ —— CH
 ||  |    |    |              |    |    |             |    |   ||
CH—O \  /  O —— CO         /O \  /  O —— CO        /O \  /  O—CH
         H                 CH —— CH                CO    CH
                                                     \\  /
                                                      CH
```

Ich habe mich bemüht, weitere Beweise für diese Ansicht zu erbringen, und will nun im Nachstehenden die bisherigen Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchungen mittheilen.

---

Die aus dem Cumarin und den Methyläthern der Oxycumarine durch Einwirkung von Jodmethyl und Ätzkali

entstehenden Methyl-Cumarinsäuren liefern bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung die entsprechenden Methoxybenzaldehyde und Benzoesäuren. Ich suchte daher, von der Methylbergaptensäure

$$(C_9H_6O_2)\Big\langle{}^{CH=CH-COOH}_{O-CH_3}$$

ausgehend, auf demselben Wege zu analogen Derivaten zu gelangen, ohne jedoch das gewünschte Ziel zu erreichen. Das Oxydationsproduct stellte nämlich ein dunkles, zähes Harz dar, aus dem zwar durch Petroleumäther eine geringe Quantität einer krystallinischen Substanz extrahirt werden konnte, die sich aber bei näherer Untersuchung als unveränderte Methylbergaptensäure erwies [S. P. 136° C. C. 62·67, H. 4·82].

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen gelang es mir schliesslich, den Abbau des Bergaptenmoleküls in der gewünschten Weise zu bewerkstelligen, indem ich eine Nitrogruppe in das Bergaptenmolekül einführte und das Nitrobergapten der Oxydation unterwarf.

## Nitrobergapten.

2 *g* Bergapten wurden mit Eisessig zu einem dünnen Brei verrieben und hierauf in 50 $cm^3$ Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·41, welche durch ein Gemisch von Schnee und Kochsalz abgekühlt war, eingetragen. Das Bergapten löste sich nach einiger Zeit auf und es entwickelten sich nur geringe Mengen rother Dämpfe. Nach 20 Minuten wurde das Gemisch in 2 *l* eiskalten Wassers gegossen und das ausgeschiedene Reactionsproduct über Glaswolle filtrirt, gewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute an Nitrobergapten ist nahezu die theoretische. Das Nitrobergapten stellt hellgelbe, glänzende, prismatische Nadeln dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther noch schwerer löslich sind, als das Bergapten. Kochender Eisessig nimmt es leicht auf und ist das geeignetste Lösungsmittel zum Umkrystallisiren desselben. Im Capillarröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei 230° C. und schmilzt bei 256° C. unter Zersetzung. Kalilauge

löst den Körper erst beim Erwärmen mit rothbrauner Farbe auf. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

1. 0·1454 *g* Substanz lieferten 0·2904 *g* $CO_2$ und 0·0401 *g* Wasser.

2. 0·2074 *g* Substanz lieferten 0·4164 *g* $CO_2$ und 0·0517 *g* Wasser.

In 100 Theilen

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{12}H_7(NO_2)O_4$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C....... | 54·47 | 54·75 | 55·17 |
| H....... | 3·06 | 2·77 | 2·68 |

### Oxydation des Nitrobergaptens.

Als Oxydationsmittel verwendete ich Salpetersäure von verschiedenen Concentrationen, auch wurden die Temperaturen, bei denen die Operation ausgeführt wurde, variirt. Die günstigsten Resultate erhielt ich auf folgende Weise. Das Nitrobergapten wurde mit etwas Eisessig verrieben in die 20fache Gewichtsmenge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·48 eingetragen und eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde das Reactionsgemisch, welches sich unterdessen dunkelbraun gefärbt hatte, in die 10fache Gewichtsmenge eiskalten Wassers gegossen, der ausgeschiedene gelbe Körper filtrirt, gewaschen und aus Eisessig in drei Fractionen zerlegt. Die erste Fraction war unverändertes Nitrobergapten. Die zweite stellte hellgelbe prismatische Nadeln dar, die in heissem Wasser schwer, in Alkalicarbonaten unter Entwicklung von $CO_2$ leicht löslich waren. Diese Verbindung schmilzt bei 200° unter Gasentwicklung. Das entweichende Gas ist, wie ich mich durch Erhitzen einer grösseren Quantität dieses Körpers überzeugte, ein Gemenge von $CO_2$ und Stickstoffoxyden.

Die Analyse der Substanz ergab:

0·1747 *g* Substanz lieferten 0·3025 *g* $CO_2$ und 0·463 *g* Wasser.
0·2152 *g* Substanz lieferten 12·5 $cm^3$ N bei 20·5° C. und 742 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_7(NO_2)O_5$ |
|---|---|---|
| C......... | 47·22 | 47·43 |
| H......... | 2·94 | 2·76 |
| N......... | 6·27 | 5·53 |

Dieser Körper ist somit eine Säure, die zum Nitrobergapten $C_{12}H_7(NO_2)O_4$ in derselben Beziehung steht, wie die Salicylsäure zum Cumarin; er ist also eine Nitromethoxycumaroncarbonsäure, dessen Structur durch eine der drei folgenden Formeln ausgedrückt werden kann.

```
          CH3                        CH3                        CH3
          O                          O                          O
CH——   /\   COOH         NO2 /\ ——CH             NO2 /\  COOH
||    |  |                   |  |  |                 |  |
CH – O \/  OH             HO \/ O – CH              O \/  OH
          NO2                       COOH              /
                                                   CH = CH
```

Die dritte Fraction bestand aus kleinen gelbrothen Kryställchen, die sich nur schwer in heissem Wasser, leicht dagegen in Kalilauge lösen. Beim Erhitzen färbt sich der Körper um 200° herum dunkelbraun und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Die Analyse dieses Körpers lieferte folgende Zahlen:

I. 0·1414 *g* Substanz lieferten 0·2626 $CO_2$ und 0·0350 *g* Wasser.

II. 0·2227 *g* Substanz lieferten 0·4106 *g* $CO_2$ und 0·0628 *g* Wasser.

III. 0·2198 *g* Substanz lieferten 12·5 $cm^3$ N bei 18·5° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen

| | Gefunden I | Gefunden II | Berechnet für $C_{10}H_7(NO_2)O_4$ |
|---|---|---|---|
| C....... | 50·64 | 50·28 | 50·63 |
| H....... | 2·75 | 3·13 | 2·95 |
| N....... | — | 6·43 | 5·90 |

Diese letztere Verbindung enthält um 1 Atom Sauerstoff weniger im Molekül als die Nitromethoxycumaroncarbonsäure, und ist somit der dieser Säure entsprechende Aldehyd.

---

Kocht man Bergapten mit verdünnter Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung, so entsteht als Hauptproduct Oxalsäure neben einer geringen Menge des oben beschriebenen Nitroaldehyds.

---

Ich glaube durch die hier angeführten Thatsachen im Vereine mit den in der ersten Abhandlung mitgetheilten, den Cumarincharakter des Bergaptens genügend bewiesen zu haben, und will nun darangehen, die relative Stellung des letzten am Benzolkern des Bergaptenmoleküls noch vorhandenen Wasserstoffatoms zu ermitteln.

---

# Über die Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung

von

Dr. **H. Strache** und **S. Iritzer.**

In letzter Zeit erschienen in rascher Folge drei Abhandlungen, betitelt: »Zur Kenntniss der Säurehydrazide«, von J. Tafel,[1] Gattermann, Johnson und Hölzle,[2] und Bölsing und Tafel,[3] welche über die Oxydation der Säurehydrazide mittelst Kupferacetat einerseits, mittelst ammoniakalischer Kupferlösung anderseits berichten. Die genannten Forscher gelangten auf beiden Wegen zu den gleichen Oxydationsproducten, nämlich zu den entsprechenden Säurederivaten des Diphenylhydrazins.

Der Eine von uns[4] gründete auf das verschiedene Verhalten des Phenylhydrazins und seiner Salze einerseits und der Hydrazone der Aldehyde und Ketone anderseits, gegen kochende Fehling'sche Lösung eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffes. Erstere spalten hiebei ihren Stickstoff quantitativ ab, letztere werden nicht angegriffen. Bei der Einwirkung des Gemisches von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron war jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass nicht nur Carbonyl-, sondern auch Carboxylgruppen in Reaction treten und Säurehydrazide

---

[1] B. B. XXV. 413.

[2] B. B. XXV. 1075.

[3] B. B. XXV. 1551.

[4] Strache, M. f. Ch. XII. 524 und XIII. 299.

entstehen; die leichte Bildungsweise der Hydrazide aus freier Säure und Phenylhydrazin liess eine solche Reaction als denkbar erscheinen. So entsteht Acetylphenylhydrazin zum Theil schon beim Eindampfen einer Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure, und Henriques[1] hat nachgewiesen, dass sich Phtalylhydrazin schon beim Kochen der wässrigen Lösung von Phtalsäure und salzsaurem Phenylhydrazin bilde.

Es wurde von vornherein angenommen, dass die Säurehydrazide durch siedende Fehling'sche Lösung in gleicher Weise wie die Salze des Phenylhydrazins unter Abgabe des gesammten im Phenylhydrazinreste enthaltenen Stickstoffes zerlegt werden, daher ihre Anwesenheit bei der Bestimmung des Carbonylsauerstoffs nicht hinderlich sein könne. Die oben erwähnten Arbeiten, namentlich jene von Gattermann, Johnson und Hölzle, welche ammoniakalische Kupferlösung verwenden und dabei ein stickstoffhältiges Reactionsproduct erhalten, haben uns jedoch veranlasst, das Verhalten der Säurehydrazide gegen siedende Fehling'sche Lösung bezüglich der Stickstoffabspaltung experimentell zu prüfen. Wie aus dem Nachstehenden ersichtlich, verläuft dieselbe der Voraussetzung entsprechend quantitativ.

Die von den genannten Forschern hergestellten stickstoffhältigen Oxydationsproducte (Diphenylhydrazinderivate) werden, soweit aus den diesbezüglichen Angaben ersichtlich ist, von Fehling'scher Lösung nicht weiter angegriffen. Daraus ist zu schliessen, dass die Fehling'sche Lösung nicht einfach kräftiger oxydirend wirkt, als ammoniakalische Kupferlösung, sondern in ganz anderem Sinne. Offenbar tritt zunächst Verseifung des Säurederivates, dann erst Oxydation des Phenylhydrazins ein, während ammoniakalische Lösung die Verseifung nicht zu bewirken vermag, sondern sofort oxydirt.

Bevor wir die Resultate unserer Versuche wiedergeben, wollen wir noch auf die Bedeutung aufmerksam machen, welche dieselben für

**die Analyse der Säurehydrazide**

haben.

---

[1] B. B. XXI. 1618.

Die Phenylhydrazinderivate der Säuren dienen uns schon heute durch ihre angenehmen Eigenschaften, namentlich ihre Krystallisationsfähigkeit, und vermöge ihrer bequemen Darstellungsweise (in den meisten Fällen genügt das Erhitzen der freien Säure mit einem geringen Überschuss von freiem Phenylhydrazin und Umkrystallisiren des Productes der Einwirkung) als Mittel zur Untersuchung und Charakterisirung der Säuren sowie zur Isolirung derselben. Ihre Anwendbarkeit wird noch erhöht werden, wenn man die verhältnissmässig umständlicheren Methoden zur Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes auf elementar-analytischem Wege durch die erwähnte Zersetzung mittelst siedender Fehling'scher Lösung ersetzt, da die Operation nur wenige Minuten in Anspruch nimmt. Besonders dann wird diese Methode von Vortheil sein, wenn es sich darum handelt, rasch einen Überblick über die Zusammensetzung eines Gemisches von Hydraziden zu gewinnen. Endlich kann damit auch die Frage, ob eine Substanz ein Hydrazid oder ein Hydrazon sei, rasch beantwortet werden, da der Stickstoff der Hydrazone durch Fehling'sche Lösung nicht abgespalten wird.

Wir haben die Zersetzungen in demselben Apparate vorgenommen, den der Eine von uns für die Bestimmung des Carbonylsauerstoffs beschrieben hat. Die Substanz wird, wenn möglich, in Wasser oder Alkohol gelöst und nach dem Vertreiben der Luft aus dem Apparate durch den Trichter einfliessen gelassen. Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen tritt manchmal der Übelstand ein, dass der Alkohol im Trichterrohr zu sieden beginnt, letzteres mit Dampf anfüllt und ein weiteres Einfliessen der Lösung erschwert. In diesem Falle ist es von Vortheil, auf den Kugeltrichter einen Kautschukstopfen mit Glasrohr, Schlauch und Quetschhahn aufzusetzen und durch Einblasen von Luft und Schliessen des Quetschhahnes die Lösung unter erhöhten Druck zu bringen, wonach das Einfliessen glatt von statten geht. Bei Hydraziden, welche in Wasser und Alkohol unlöslich oder schwer löslich sind, ersetzt man den Hahntrichter durch ein in das Loch des Stopfens von unten eingestecktes, gebogenes Glaslöffelchen, welches die gewogene Substanz enthält. Durch Eindrücken eines Glasstabes von oben kann dann dasselbe in die siedende Lösung

geworfen werden, wobei die Zersetzung ebenfalls sofort beginnt und bald beendigt ist.

Handelt es sich bloss um die Analyse eines Säurehydrazides, so kann man dasselbe auch durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure verseifen, auf 100 $cm^3$ verdünnen, die eventuell ausgeschiedene Säure durch ein trockenes Filter abfiltriren und 50 $cm^3$ des Filtrates in den Apparat bringen. Zur Unterscheidung der Säurehydrazide von den Hydrazonen der Aldehyde und Ketone ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar, da diese ebenfalls durch Salzsäure spaltbar sind.

Unter nachstehend aufgeführten Bestimmungen haben wir das Stearinsäurehydrazid in dieser Art behandelt; da bei directer Einführung in die Fehling'sche Lösung das gebildete stearinsaure Kali durch starkes Schäumen jede genauere Bestimmung unmöglich macht. Im Übrigen wird ein vorhergehendes Verseifen nur dann Vortheile gewähren, wenn die freie Säure im Wasser, respective Salzsäure unlöslich ist, so dass dieselbe hiebei wiedergewonnen werden kann, was bei der Analyse kostbarer Substanzen nicht zu verachten sein wird.

In der nachstehenden Tabelle bedeutet $s$ das Gewicht der verwendeten Substanz, $V$ das bei $t^0$ und $B_0$ Barometerstand abgelesene Volumen; daneben sind die gefundenen und berechneten Percente Stickstoff angeführt.

Die Resultate liegen meist um einige Zehntelprocente zu hoch; bei der Oxalestersäure wird die grosse Differenz von mehr als $1^0/_0$ auf eine Unreinheit der Substanz (Gehalt an Oxalyldiphenylhydrazid) zurückzuführen sein.

| Hydrazide der | Formel | $s$ | $V$ | $t$ | $B_0$ | $^0/_0 N$ gefunden | $^0/_0 N$ berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure | $H-CO$ \| $NH-NH.C_6H_5$ | 0·1494 | 32·4 | 21 6 | 740 | 21 2 | 20·6 |
| | | 0·2003 | 42·8 | 20·4 | 739 | 21·1 | |
| Essigsäure | $CH_3-CO$ \| $NH-NH.C_6H_5$ | 0·2502 | 47·2 | 22·0 | 746 | 18·6 | 18·6 |
| | | 0·2455 | 45·3 | 22·0 | 746 | 18·3 | |

| Hydrazide der | Formel | $s$ | $V$ | $t$ | $B_0$ | % $N$ gefunden | % $N$ berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stearinsäure | $C_{17}H_{35}-CO$<br>$NH-NH.C_6H_5$ | 0·3588 | 18·0[1] | 16·0 | 753 | 6.8 | 7·5 |
| Benzoësäure | $C_6H_5-CO$<br>$NH-NH.C_6H_5$ | 0·1274 | 17·1 | 22·0 | 747 | 13·3 | 13·2 |
| | | 0·4316 | 60·2 | 21·6 | 740 | 13·6 | |
| | | 0·3485 | 46·0 | 20·4 | 739 | 13·0 | |
| Carbaminsäure | $CO-NH_2$<br>$NH-NH.C_6H_5$ | 0·3125 | 58·8 | 18·4 | 747 | 19·2 | 18·6 |
| | | 0·3106 | 57·4 | 19·6 | 751 | 18·8 | |
| Oxalestersäure | $COO.C_2H_5$<br>$CO-NH.NH.C_6H_5$ | 0·2185 | 32·7 | 22·0 | 747 | 14·7 | 13·5 |
| | | 0·2284 | 34·2 | 21·0 | 747 | 14·9 | |
| | | 0·2789 | 41·6 | 21·6 | 740 | 14·6 | |
| Bernsteinsäure | $CH_2-CO-NH-NH.C_6H_5$<br>$CH_2-CO-NH-NH.C_6H_5$ | 0·1401 | 28·0 | 22·0 | 747 | 19·5 | 18·8 |
| | | 0·2003 | 36·4 | 22.0 | 747 | 19·3 | |
| | | 0·1652 | 33·0 | 22·6 | 747 | 19·4 | |
| Phtalsäure | $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle N.NH.CH_{65}$ | 0·2390 | 28·8 | 20·4 | 739 | 11·9 | 11·8 |
| | | 0·2066 | 25·5 | 20·6 | 742 | 12·2 | |

Das

**Stearinsäurehydrazid**

haben wir aus Stearinsäure und einem Überschuss von freiem Phenylhydrazin durch Erhitzen bis zum beginnenden Sieden erhalten. Die Reaction verläuft ziemlich stürmisch unter Aufschäumen und Entweichen von $H_2O$. Beim darauffolgenden Erkalten erstarrt die Masse und wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten.

In reinem Zustande bildet es weisse, sonst rosenroth gefärbte, glänzende, fettige Krystallblätter, welche sich leicht

[1] Da nur 50 $cm^3$ von 100 $cm^3$ verwendet wurden, mit 2 zu multipliciren.

in heissem, schwer in kaltem Alkohol lösen, ebenso in Benzol. Äther löst sie wenig, Chloroform leicht. In Wasser ist die Substanz nahezu unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 105—107° C. (uncorrigirt).

Auch höhere homologe Hydrazinderivate werden durch kochende Fehling'sche Lösung in gleicher Weise zerlegt; so erhielten wir bei Zersetzung des Benzoyl-*o*-Tolyl- und des Benzoyl-*p*-Tolylhydrazins die folgenden Zahlen:

| Hydrazide | Formel | *s* | *V* | *t* | $B_0$ | % *N* gefunden | % *N* berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzoyl-*o*-Tolylhydrazin | $C_6H_5CO$ / $NH.NH.C_6H_4.CH_3$ | 0·1202 | 15·2 | 21·0 | 747 | 12·5 | 12·4 |
| | | 0·1640 | 20·0 | 21·0 | 747 | 12·2 | |
| Benzoyl-*p*-Tolylhydrazin | $C_6H_5.CO$ \| $NH.NH.C_6H_4.CH_3$ | 0·1292 | 15·8 | 20·0 | 746 | 12·2 | 12·4 |
| | | 0·1306 | 16·1 | 21·0 | 747 | 12·3 | |
| | | 0·1447 | 17·2 | 21·0 | 747 | 11·9 | |

Die Herren Prof. Dr. Gattermann und Dr. J. Tafel hatten die grosse Liebenswürdigkeit, uns einige Proben der für ihre Versuche verwendeten Säurehydrazide zu überlassen. Wir sagen ihnen an dieser Stelle unseren besten Dank hiefür.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

## AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

### CI. BAND. ABTHEILUNG III.

JAHRGANG 1892. — HEFT I BIS X.

(MIT 25 TAFELN UND 2 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1892.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI

**IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,**
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# INHALT.

Der Secretär legt eine Abhandlung des Privatdocenten Herrn Emil Waelsch an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag: »Über die Isophoten einer Fläche bei centraler Beleuchtung« vor.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung des Herrn Regierungsrathes Prof. G. v. Niessl in Brünn, betitelt: »Bahnbestimmung des grossen Meteores vom 2. April 1891«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Bagnasco, G. G., Americae Retectio, Atlas. Monography. Palermo, 1892; 8°.

---



# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.



## IV. SITZUNG VOM 4. FEBRUAR 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII (October 1891), Abth. II. a des 100. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft X (December 1891) des 12. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt eine Abbildung der Wallebene Petavius des Mondes, zwanzigfach vergrössert nach der Lick-Aufnahme vom 31. August 1890, in photographischer Copie nach seiner Originalzeichnung von 12:15 *cm* Grösse.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet eine im ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Herrn E. Murmann ausgeführte Untersuchung: »Über einige Derivate des α-Phenylchinolins«.

Herr Prof. Dr. A. Grünwald in Prag übersendet die empirisch-inductive Abtheilung des I. Theiles der in den akademischen Anzeigern Nr. IX und XIX vom 17. April und 9. October 1890 besprochenen Abhandlung: »Über das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes.«

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Die goniometrischen Functionen complexer Winkel« und
2. »Imaginäre Kegelschnitte«, beide Arbeiten von Prof. Adalbert Breuer an der k. k. Staatsrealschule im III. Bezirk, Wien.
3. »Die Theorie der Construction des lenkbaren Luftschiffes«, von Dr. Alois Herman, königl. Gerichtsadjunct zu Gospic in Croatien.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz übersendet eine sechste Mittheilung zu seinen »Untersuchungen über den Krebs.«

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet eine dritte vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben.«

Das w. M. Herr Prof. Wiesner überreicht den ersten vorläufigen Bericht des Herrn Prof. G. Haberlandt, welcher sich gegenwärtig mit Unterstützung der kaiserl. Akademie zum Zwecke botanischer Untersuchungen in Buitenzorg auf Java aufhält.

Ferner überreicht Herr Prof. Wiesner eine Abhandlung des Herrn Hugo Zukal, betitelt: »Über den Zellinhalt der Schizophyten.«

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Goldschmiedt und Dr. R. Jahoda in Prag: »Über die Ellagsäure.«

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Isodynamische und metaharmonische Gebilde«, von Prof. Dr. Jan de Vries in Kampen.
2. »Nachweis linearer Mannigfaltigkeiten beliebiger Dimension in unserem Raume, lineare Complexe und Strahlensystem in denselben«, von Herrn Konrad Zindler in Graz.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung des Herrn Gejza v. Bukowski in Wien unter dem Titel: »Die geo-

logischen Verhältnisse der Umgebung von Balia-Maaden im nordwestlichen Kleinasien (Mysien)«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Lendenfeld, R. v., Die Spongien der Adria. I. Die Kalkschwämme. (Mit 8 Tafeln und 1 Textfigur.) Leipzig, 1891; 8°.

Royal Society of London, Catalogue of Scientific Papers (1874—1883). Compiled by the Royal Society of London. Vol. IX. London, 1891; 4°.

---

# Zur Theorie der Harnsäurebildung im Säugethierorganismus

von

Prof. Dr. **F. Mareš,**

*Assistenten am physiologischen Institute der k. k. böhm. Universität in Prag.*

**(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1892.)**

Herr Prof. Horbaczewski hat in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien (mathem.-naturw. Classe, Bd. C, Abth. III) eine Abhandlung über die Bildung der Harnsäure im Säugethierorganismus veröffentlicht, in welcher er die Theorie aufstellt, dass in der Norm die Harnsäure im Organismus beim Zerfalle nucleïnhältiger Gewebe sich bildet, wobei das Nucleïn der Zellkerne frei wird, zerfällt und die Muttersubstanzen der Harnsäure liefert; namentlich sei der Zerfall der Leukocyten die Hauptquelle der Harnsäure beim Säugethiere.

Diese Theorie stützt er auf die von ihm experimentell nachgewiesene Thatsache, dass bei der Fäulniss der Leukocyten der Milzpulpa, sowie bei der Fäulniss anderer nucleïnhältiger Organe Harnsäure gebildet wird. Auch das isolirte Nucleïn liefert, durch Fäulniss gespalten, Harnsäure. Eine andere Methode der Zersetzung des Nucleïns als die durch Fäulniss, um die Vorstufen der Harnsäure abzuspalten, wurde vorläufig nicht aufgefunden.

Nach diesen chemischen Versuchen in vitro tritt der Autor an die physiologische Frage heran, ob die Nucleïne auch in vivo Muttersubstanzen der Harnsäure liefern. Um diese Frage zu beantworten, stellte er physiologische Versuche und Beobachtungen an. Zuerst wurde Kaninchen und Menschen Nucleïn

einverleibt; es zeigte sich darnach eine Vermehrung der ausgeschiedenen Harnsäure.

Daraus folgert der Autor, dass auch im Organismus die Harnsäure aus Nucleïn sich bilden kann, so dass die Bildung der Harnsäure als Ausdruck des Zerfalles nucleïnhältiger Gewebe betrachtet werden könnte. Diese Gewebe sind, wenn von den epidermoidalen Gebilden und gewissen Drüsen abgesehen wird, die Leukocyten, die zweifellos einem raschen Wechsel unterliegen. Die Schicksale der Leukocyten seien zwar nicht näher bekannt, es dürfte aber keinem Zweifel unterliegen, dass dieselben in den Geweben zu Grunde gehen und dass die Zerfallsproducte derselben offenbar als Nährmateriale für die Gewebe dienen. Unter diesen Zerfallsproducten muss aber auch das Leukocytennucleïn und die Zersetzungsproducte desselben auftreten, die aber zur Bildung der Harnsäure beitragen können.

In bester Übereinstimmung mit der Ansicht, dass im Säugethierorganismus in der Norm nur die Leukocyten, respective deren Zerfallsproducte die Muttersubstanzen der Harnsäure abgeben, befinden sich die bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen, betreffend das Verhalten des Leukocytengehaltes des Blutes und der Harnsäureausscheidung. Es soll nämlich ein Parallelismus zwischen der Menge der Leukocyten im Blute und der Menge der ausgeschiedenen Harnsäure bestehen.

Der Autor stellt nun Beobachtungen an, um diesen Parallelismus nachzuweisen. So führt er an, dass im Jugendalter, nach Fleischaufnahme, nach Pilocarpininjection vermehrte Leukocytenmenge und vermehrte Harnsäureausscheidung stattfindet; eben solcher Parallelismus zeige sich in einigen pathologischen Zuständen, namentlich in der Leukaemie.

Diese Versuche bilden die Grundlage der von ihm aufgestellten physiologischen Theorie der Harnsäurebildung, dass die Harnsäure ein Zerfallsproduct nucleïnhältiger Gewebe ist, namentlich der Leukocyten.

Ich habe vor fünf Jahren eine Abhandlung über den Ursprung der Harnsäure beim Menschen veröffentlicht (Mareš, sur l'origine de l'acide urique chez l'homme, Archives slaves de Biologie III, 207; Sborník lékařský II, 1. Referirt im Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften 1888, 2; Centralblatt für

Physiologie, I, 444), in welcher ich auf Grund physiologischer Versuche an Menschen zu der Anschauung gelangte, dass die Harnsäure nicht, wie man bisher annahm, eine Vorstufe des Harnstoffes bei der Zersetzung der Nahrungseiweissstoffe darstellt, sondern dass die Harnsäure ein Product der molecularen Veränderungen im Zellenprotoplasma ist, während der Harnstoff aus den zersetzten Eiweissstoffen der Nahrung entsteht. So bildet sich nach der Nahrungsaufnahme die Harnsäure bei der Thätigkeit der Verdauungsdrüsen, bei welcher die Substanz der Drüsenzellen sichtbare materielle Veränderungen zeigt.

Diese Anschauung gründete ich auf folgende physiologische Versuchsergebnisse: 1. Die Harnsäuremenge ist im Hungerzustande individuell constant, am grössten bei jugendlichen Individuen, namentlich bei Neugeborenen. 2. Nach eiweissreicher Nahrungsaufnahme erscheint die Harnsäure gleich in den ersten Stunden vermehrt und ihr Maximum fällt in die sechste bis achte Stunde nach der Nahrungsaufnahme; also augenscheinlich parallel mit der Bildung der Verdauungssecrete. Die Vermehrung des Harnstoffes erscheint aber später, ihr Maximum fällt in die zehnte bis zwölfte Stunde nach der Nahrungsaufnahme und die Harnstoffvermehrung dauert viel länger an als die der Harnsäure; also augenscheinlich entsprechend der Resorption der einverleibten Eiweissstoffe. 3. Pilocarpin, das die Thätigkeit fast sämmtlicher Drüsen direct anregt, verursacht eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung.

Diese Versuchsergebnisse wurden von anderen Forschern bestätigt, so namentlich die individuelle Constanz der Harnsäure von Salkowski, ihre Vermehrung nach Pilocarpineinverleibung von Horbaczewski.

Der causale Zusammenhang der von mir gefundenen physiologischen Thatsachen schien mir am besten durch die Theorie erklärbar, dass die Harnsäure ein Product des Stoffwechsels der Zellen ist, jenes chemischen Processes, der die Grundlage der Thätigkeit der Zellen bildet.

Da die Theorie des Herrn Prof. Horbaczewski, nach welcher die Harnsäure ein Zerfallsproduct der Körpergewebe ist, im Principe das Gleiche besagt, und da Herr Prof. Horbaczewski in seiner Abhandlung das theoretische Resultat meiner

Arbeit, obzwar er dieselbe einigemale citirt, gar nicht erwähnt hat, sehe ich mich veranlasst, den Prioritätsanspruch zu erheben und zu behaupten.

Herr Prof. Horbaczewski hat seine Abhandlung in böhmischer Übersetzung auch im »Časopis českých lékařů« (1891, Z. 38 ff.) abdrucken lassen. Als ich an jener Stelle denselben Anspruch geltend machte, erklärte er, dass die beiden Theorien nicht identisch sind, sondern im Gegentheil einander ausschliessen. Denn ich nähme an, die Harnsäure entstehe durch den Stoffwechsel im Zellenprotoplasma, namentlich bei der Zellenthätigkeit, also durch den vitalen chemischen Process, der die Grundlage der Thätigkeit der organisirten Materie bildet; er aber behaupte, die Harnsäure entstehe beim Zerfall oder Absterben der Zellen, namentlich der Leukocyten, wobei das Zellennucleïn frei wird und selbst weiter zerfallen muss, damit die Muttersubstanzen der Harnsäure frei werden.

Das Princip beider Anschauungen ist jedoch offenbar gleich, dass nämlich die Harnsäure ein Product der organisirten Körpergewebe ist und nicht der Nahrungsstoffe. Diese Idee hatte vor uns beiden Niemand so klar und auf Thatsachen gestützt ausgesprochen, wie Herr Prof. Horbaczewski zugibt.

Der Unterschied aber, dass ich den Bildungsprocess der Harnsäure für einen vitalen chemischen Vorgang halte, während Herr Prof. Horbaczewski ihn als einen nekrotischen Zerfallsprocess darstellt, ist secundärer Natur; denn diese Deutung wurde der Theorie erst nachträglich gegeben, sie ist durch die physiologischen Versuche des Herrn Prof. Horbaczewski nicht begründet und sie ist, meiner Meinung nach, für die Theorie wenig vortheilhaft. Dies will ich nun versuchen nachzuweisen.

Der erste physiologische Versuch des Herrn Prof. Horbaczewski besteht darin, dass nach Einverleibung von Nucleïn beim Menschen und Kaninchen Vermehrung der Harnsäure erscheint. Daraus schliesst der Autor, dass im Organismus die Harnsäure auch aus Nucleïn, beziehungsweise beim Zerfalle nucleïnhältiger Gewebe sich bilden kann. Das Nucleïn der zerfallenen Zellen stellt also in der Norm die Muttersubstanz der Harnsäure dar.

Weiter aber findet der Autor, dass das einverleibte Nucleïn Leukocytose hervorbringt, ebenso wie Pilocarpin und eiweissreiche Nahrung. Das Nucleïn wirkt also vielleicht toxisch wie Pilocarpin, es erscheint Vermehrung der Leukocyten und der Harnsäure, obzwar diese viel weniger vermehrt erscheint, als bei Verdauungsleukocytose.

Es ist also fraglich, sagt der Autor, ob diese Harnsäure sich direct aus dem einverleibten Nucleïn oder aus den Leukocyten bildet.

Daraus geht aber hervor, dass der physiologische Nachweis, dass das Nucleïn auch in vivo die Muttersubstanzen der Harnsäure liefert, nicht gelungen ist. Denn mit demselben Rechte könnte man, gestützt nur auf diesen physiologischen Versuch, das Nahrungseiweiss oder das Pilocarpin als Muttersubstanzen der Harnsäure im Säugethierorganismus ansprechen. Es ist also bloss eine Hypothese, dass das Nucleïn auch im Organismus die Muttersubstanzen der Harnsäure liefert, es ist keine physiologisch nachgewiesene Thatsache.

Der zweite physiologische Versuch des Autors besteht in dem Nachweis eines Parallelismus zwischen der Menge der Leukocyten im Blute und der Menge der ausgeschiedenen Harnsäure. Dieser Parallelismus zeigt sich in manchen Fällen; so im Kindesalter, im Hungerzustande und nach reichlicher Fleischnahrung, nach Einverleibung einiger Gifte, in manchen pathologischen Zuständen.

Nun sagt aber der Autor weiter: »Betrachtet man aber diesen Parallelismus näher, so kann man sich gar nicht verhehlen, dass hier zuweilen ein gewisses Missverhältniss besteht. Nach Pilocarpin und Nucleïn tritt eine sehr intensive Leukocytose, wie nach Aufnahme grosser Fleischmengen auf, die dieselbe begleitende Harnsäureausscheidung ist aber nicht sehr bedeutend, während nach Fleischaufnahme dieselbe viel anhaltender und bei weitem intensiver ist. Zu erwarten wäre aber vielleicht, dass in allen Fällen, wo die Vermehrung der Leukocytenzahl aus irgend welchem Grunde eine bestimmte Höhe erreicht, immer auch eine gleich grosse Vermehrung der Harnsäureausscheidung auftreten wird. Dabei ist aber Folgendes zu berücksichtigen: Die Grösse der Harnsäurebildung kann nur



von der Menge der zerfallenen Leukocyten abhängig sein. Es ist natürlich, dass, wenn mehr Leukocyten vorhanden sind, auch mehr zerfallen können, jedoch muss nicht in einem jeden Falle dieselbe Menge derselben zerfallen. Weiter ist zu bedenken, dass unter dem Terminus »Leukocyt« keineswegs einheitliche Elemente verstanden werden, und dass es Leukocyten gibt, die gross sind, viel Kernsubstanz haben, viel Nucleïn enthalten, und Leukocyten, die klein sind, kleine Kerne haben und wenig Nucleïn führen. Dass demnach die verschiedenen Leukocyten beim Zerfalle dieselbe Menge von Zerfallsproducten und speciell Harnsäurevorstufen liefern könnten, ist absolut undenkbar.... Es ist daher klar, dass nicht in allen Fällen numerisch gleich grosser Leukocytosen auch gleich grosse Harnsäuremengen als Ausdruck derselben auftreten können. Um diese Verhältnisse genau zu verfolgen, müssen die Leukocyten des Blutes nicht nur einfach gezählt, sondern auch auf ihre Eigenschaften, insbesondere auf ihren Nucleïnreichthum untersucht werden, in welcher Richtung aber vorläufig jedwede Erfahrungen und Methoden fehlen.«

Da nun aber in den Versuchen des Herrn Prof. Horbaczewski die Leukocyten des Blutes bloss gezählt wurden, konnte der gesuchte Parallelismus natürlich nicht gefunden werden. Und wenn es auch möglich wäre, die Leukocyten des Blutes auf ihren Nucleïnreichthum zu untersuchen, könnte der gesuchte Parallelismus doch nicht gefunden werden, weil die Leukocyten des Blutes einen kleinen Bruchtheil der Gesammtmenge der Leukocyten vorstellen und die Mehrzahl derselben in der Lymphe, den Lymphknoten, der Milz und den Gewebsinterstitien unberücksichtigt bliebe.

Es scheint aber, dass überhaupt kein genauer Parallelismus zwischen Leukocyten- und Harnsäuremenge bestehen kann; denn nicht nur Leukocyten gehen im Organismus zu Grunde; dieses Schicksal trifft in reichlichem Masse auch die gesammten Epithelien, welche auch Nucleïn enthalten und bei der Fäulniss Harnsäure liefern.

Es ist also der Parallelismus zwischen Leukocyten- und Harnsäuremenge in den Versuchen des Herrn Prof. Horbaczewski nicht nur nicht nachgewiesen worden, sondern vor

läufig überhaupt nicht nachweisbar. Es bleibt also auch dieser Parallelismus bloss eine Hypothese, er ist keine physiologisch nachgewiesene Thatsache.

Nehmen wir aber an, dieser Parallelismus zwischen der Leukocyten- und Harnsäuremenge bestehe thatsächlich. Dann kann die Entstehung der Harnsäure durch die reichlichere Bildung, als Nebenproduct des Vermehrungsprocesses, oder aber durch den reichlicheren Zerfall der Leukocyten bedingt sein, wenn wir nämlich auch annehmen, dass jener Parallelismus ein direct causaler, nicht aber von einer dritten gemeinsamen Ursache herrührender ist. Nun ist aber die Vermehrung der Leukocyten direct durch ihr Zählen und durch den histologischen Befund der Kariokinese nachweisbar; der Zerfall der Leukocyten bei deren Vermehrung ist aber direct nicht nachweisbar, sondern erschlossen, hypothetisch, wie es ja der Autor selbst auseinandersetzt. Wenn also zum Beispiel nach Pilocarpineinverleibung Vermehrung der Harnsäure und direct nachweisbare Vermehrung der Leukocyten gefunden wird, so scheint es mir näher zu sagen, die Vermehrung der Harnsäure gehe parallel mit der vermehrten Bildung der Leukocyten, als zu sagen, sie gehe parallel mit dem vermehrten Zerfall derselben. Wenn also der Autor sagt, die Harnsäurebildung gehe parallel mit dem Zerfall oder dem Absterben der Leukocyten, so macht er wieder eine Hypothese, die durch seinen physiologischen Versuch nicht begründet ist.

Aus allen dem geht, meine ich, hervor, dass die physiologischen Versuche und Beobachtungen des Autors keine physiologischen Thatsachen, sondern blosse Hypothesen zum Resultate haben.

Es bleibt also die einzige thatsächliche Grundlage der Theorie, dass nämlich bei der Fäulniss nucleïnhältiger Gewebe Harnsäure entsteht. Diese Thatsache ist vom chemischen Standpunkte aus gewiss sehr wichtig. Sie ist aber für sich allein physiologisch nicht verwerthbar; sie könnte wohl direct für die Physiologie der betreffenden Fäulnissorganismen von Belang sein, wie die Bildung von Alkohol aus Zucker für die Physiologie der Hefezellen von Belang ist; für die Physiologie der



Thiere aber, denen die faulenden Organe angehörten, ist sie für sich allein nicht zu verwerthen.

Es ist sehr wichtig zu wissen, dass Harnsäure durch Fäulniss von Nucleïnsubstanzen entsteht. Aber Harnsäure entsteht auch beim Erhitzen einer Mischung von Harnstoff und Glykocoll, wie Horbaczewski gezeigt hat.

Eine in vitro nachgewiesene Bildungsweise der Harnsäure ist an und für sich physiologisch nicht verwerthbar, weil eben eine und dieselbe Substanz auf verschiedene Weise und aus verschiedenen Muttersubstanzen gebildet werden kann.

Für die Bildungsweise der Harnsäure aus Harnstoff und Glykocoll, die doch beide im Organismus disponibel sind, fehlt es im Thierkörper an der erforderlichen Hitze; für die Bildungsweise aus Nucleïn fehlt es an der Fäulniss.

Der Autor verwerthet aber dennoch diese Thatsache zu einer physiologischen Theorie, indem er sagt: »Obzwar bei den Versuchen die Organe, beziehungsweise das Nucleïn, durch Fäulniss gespalten werden musste, um Harnsäure zu erhalten, und im Organismus keine Fäulniss in den Geweben vor sich geht, so besteht doch keine Schwierigkeit für die Annahme einer ähnlichen Spaltung des Nucleïns im Organismus, da analoge Processe bekannt sind und nach Nucleïneingabe eine Vermehrung der Harnsäure constatirt wurde.«

Was die Vermehrung der Harnsäure nach Nucleïneingabe anbelangt, habe ich gezeigt, dass dadurch physiologisch nicht nachgewiesen ist, dass das einverleibte Nucleïn thatsächlich die Muttersubstanz der Harnsäure im Organismus liefert. Es spricht jedoch nichts dagegen, dies als eine wahrscheinliche Hypothese anzunehmen.

Die zur Bildung der Harnsäure aus Nucleïn erforderliche Fäulniss ersetzt nun der Autor durch »bekannte analoge Processe im Organismus«. Man könnte geneigt sein, diese der Fäulniss analogen Processe im Organismus für den vitalen, mit Absorption von Sauerstoff und Exhalation von Kohlensäure verbundenen chemischen Stoffwechsel in der lebenden Zelle zu halten, da die Fäulniss ein ebenfalls an das Leben gebundener chemischer Process ist.

Dann würde aber die Theorie lauten, dass die Harnsäure ein Product des vitalen chemischen Processes in der lebenden Zelle ist, das heisst, die Theorie der Harnsäurebildung des Herrn Prof. Horbaczewski wäre vollkommen identisch mit jener, die ich vor fünf Jahren publicirt habe.

Nun hat aber Herr Prof. Horbaczewski den der Fäulniss analogen Processen im Organismus eine andere Deutung gegeben, indem er sagt, die Harnsäure entstehe beim Absterben, durch den nekrotischen Zerfall der Zelle. Dadurch entsteht ein Unterschied zwischen den beiden Theorien.

Ich habe gezeigt, dass die physiologischen Beobachtungen des Herrn Prof. Horbaczewski nicht beweisen, dass die Harnsäuremenge mit dem Zerfall oder der Nekrose der Leukocyten parallel geht, sondern dass dieser hypothetische Parallelismus eher zwischen der Mehrbildung der Leukocyten und der Harnsäurevermehrung angenommen werden könnte, da die Mehrbildung der Leukocyten direct durch Zählen und histologisch durch Kariokinese nachweisbar ist, während der Mehrzerfall dieser Zellen bei bestehender Vermehrung derselben ganz hypothetisch ist.

Im Übrigen aber überlasse ich es dem Urtheile von Physiologen, zu entscheiden, ob die Deutung des Herrn Prof. Horbaczewski, durch welche er seine Theorie von der von mir aufgestellten unterscheidet, physiologisch begründet und für die Theorie selbst vortheilhaft ist.

Meiner Meinung nach verhält sich die Sache folgendermassen: Vor fünf Jahren habe ich auf Grundlage physiologischer Thatsachen die Idee ausgesprochen, die Harnsäure entstehe in den Körperzellen durch den vitalen chemischen Process, welcher die physische Grundlage der Thätigkeit der Zellen bildet. Ich habe aber nicht näher bestimmen können, welche Substanz in der Zelle bei der Bildung der Harnsäure betheiligt ist; dies war eben eine specielle Frage chemischen Inhalts, auf die ich nicht näher eingehen konnte.

Herr Prof. Horbaczewski hat das Verdienst, diese specielle chemische Frage näher beantwortet zu haben, indem er auf Grundlage chemischer Versuche auf das Nucleïn der Zellen als die mögliche Muttersubstanz der Harnsäure hinwies.

Die Theorie der Harnsäurebildung im Säugethierorganismus würde nun lauten: »Die Harnsäure ist ein Product des Stoffwechsels in den lebenden Körperzellen, wobei namentlich die Nucleïne der Zellenkerne betheiligt sind.«

Die neuere Zeit hat Beobachtungen gebracht, welche diese Theorie noch näher beleuchten. Den Nucleïnkörpern wird nämlich bei der Zellenthätigkeit eine grosse Rolle zugewiesen, namentlich bei der Assimilation und der Vermehrung.

Ich verweise in dieser Beziehung auf die Arbeit von Liebermann (Studien über die chemischen Processe in der Magenschleimhaut, Pflüger's Arch. 50, 25), welcher den Nucleïnen der Drüsenzellen eine grosse Rolle bei der Secretion der Magensäure zuschreibt, dann auf den Aufsatz von Loew (Physiologische Function der Phosphorsäure, Biol. Centralblatt 1891, 269), wo die grosse Rolle der Nucleïne des Zellenkernes bei der Zellenthätigkeit überhaupt besprochen wird.

## V. SITZUNG VOM 11. FEBRUAR 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus übersendet die Fortsetzung des von ihm herausgegebenen Werkes: »Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest.« Bd. IX, Heft III, 1891.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Ein einfaches Gesetz für die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten«, von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz.
2. »Die Bestimmung der geographischen Schiffsposition in dem sogenannten kritischen Falle«, von Herrn Eugen Gelcich, Director der k. k. nautischen Schule in Lussinpiccolo.
3. »Die Logarithmen complexer Zahlen in geometrischer Darstellung. Ein Beitrag zur algebraischen Analysis«, von Prof. Adalbert Breuer an der k. k. Staatsrealschule im III. Bezirke in Wien.
4. »Über die Theilbarkeit der Zahlen«, von Herrn Eduard Grohmann in Wien.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung: »Über die Beziehungen der Wirbel zu den Urwirbeln.«



Herr Prof. Dr. Karl Exner in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die polarisirende Wirkung der Lichtbeugung« (II. Mittheilung).

Herr J. Liznar, Adjunct an der Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht eine Abhandlung: »Über die Bestimmung der bei den Variationen des Erdmagnetismus auftretenden ablenkenden Kraft, nebst einem Beitrage zur eilfjährigen Periode des Erdmagnetismus.«

---

## VI. SITZUNG VOM 18. FEBRUAR 1892.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. I. Klemenčič: »Über eine Methode zur Bestimmung der elektromagnetischen Strahlung«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet folgende fünf Abhandlungen aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz:

1. »Zur Darstellung des Stickoxydes«, von F. Emich.
2. Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur«, von F. Emich.
3. »Über die Reaction zwischen Sauerstoff und Stickoxyd. Notiz zur Lehre von der chemischen Induction«, von F. Emich.
4. »Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd«, von F. Emich.
5. »Die Pikrinsäure als allgemeines Reagens für Guanidine«, von O. Prelinger.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Histologisch-experimentelle Untersuchungen über die Herkunft der chromatischen Substanz der Leukocyten und anderen cellulären Elemente«, von Prof. Dr. A. Obrzut an der k. k. böhmischen Universität in Prag.
2. »Über die allgemeinsten abwickelbaren Räume, ein Beitrag zur mehrdimensionalen Geometrie«, von Prof. Dr. A. Puchta an der k. k. Universität in Czernowitz.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. August v. Mojsisovics an der k. k. technischen Hochschule in Graz: »Über eine auffällige neue Varietät des *Acipenser ruthenus* L.«

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Anspach L., Le rôle de l'eau dans les cylindres à vapeur. Bruxelles, 1891; 8°.

# Beitrag zur Entwickelungsmechanik des Embryo.[1]

Über die morphologische Polarisation von Eiern und Embryonen durch den elektrischen Strom, sowie über die Wirkung des elektrischen Stromes auf die Richtung der ersten Theilung des Eies

von

**Wilhelm Roux.**

(Mit 3 Tafeln.)

Aus dem anatomischen Institute der k. k. Universität zu Innsbruck.

**(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1891.)**

## I. Abschnitt.[2]

Vom 5. bis 9. April d. J. machte ich Versuche an Eiern des braunen Grasfrosches *(Rana fusca)* mit dem Wechselstrom, der zur elektrischen Beleuchtung des k. k. anatomischen Institutes zu Innsbruck dient. Der verwendete transformirte Strom hat eine Spannung von 100 Volt, die in einigen Versuchen mit wesentlich dem gleichen Erfolg, durch Umschaltung am Transformator, auf 50 Volt herabgesetzt war. Darauf wurden auch Versuche mit einem Gleichstrom von 43 Volt angestellt. Der Zweck der Versuche war, festzustellen, ob der elektrische Strom die Richtung der ersten Theilung des Eies zu beeinflussen vermag.

---

[1] Nr. 6 der fortlaufenden, in verschiedene Zeitschriften vertheilten Serie.

[2] Ein Bericht über die in Abschnitt I mitgetheilten Beobachtungen wurde am 11. April, über die des Abschnittes II am 7. Mai 1891 der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien verschlossen eingereicht und durch Beschluss vom 16. April, resp. 14. Mai, gütigst in Depot genommen.



Die Beantwortung dieser Frage schien mir von Bedeutung, da wir mit ihrer Entscheidung im positiven oder negativen Sinne eine Andeutung darüber erhielten, ob bei den morphologischen Vorgängen der indirecten, mitotischen Kerntheilung elektrische Wirkungsweisen einen wesentlichen Antheil haben oder nicht. Denn es ist klar, dass diese typischen Gestaltungen durch den elektrischen Strom alterirt werden müssen, sofern sie selber durch elektrische Kraftwirkungen vermittelt werden.

Ein sicheres negatives Ergebniss musste diese Eventualität als unzutreffend erweisen, ein positives zu weiteren Untersuchungen darüber auffordern, ob die beobachtete Wirkung des elektrischen Stromes eine directe Wirkung auf die mitotischen Theilungsvorgänge ist oder durch Einwirkung auf den Zellleib vermittelt wird, beides gleich wichtige Eventualitäten.

Aus diesen Gründen hatte ich schon im Jahre 1885 [1] die gleiche Frage geprüft, aber ein negatives Ergebniss erhalten. Doch musste der mir damals zur Verfügung stehende Strom, ein Gleichstrom von drei Bunsen'schen Elementen viel zu schwach erscheinen, um eine sichere negative Folgerung zu gestatten. Zur Ableitung eines solchen Schlusses mussten Ströme von einer Stärke angewendet worden sein, die der deletär wirkenden Stromstärke benachbart war. Da zu vermuthen war, dass der Strom meiner jetzigen Anstalt die genügende Stärke haben werde, und da zudem bei den früheren Versuchen die in eine Glasröhre aspirirten Froscheier nur von einer aussen umgewundenen Spirale aus umströmt, nicht aber die Eier selber durchströmt worden waren, so nahm ich diese Versuche wieder auf und begann zunächst mit der noch nicht verwendeten Methode der directen Durchströmung.

Sogleich bei dem ersten, an einem Sonntag Nachmittag (den 5. April) behufs Orientirung über die etwa nöthige Versuchsanordnung angestellten Versuche trat ein evidentes Resultat der Einwirkung des Wechselstromes hervor.

---

[1] Beiträge zur Entwickelungsmechanik des Embryo, Nr. 3: Über die Bestimmung der Hauptrichtungen des Froschembryo im Ei und über die erste Theilung des Froscheies. Breslauer ärztliche Zeitschr., 1885, Nr. 6 u. f., Separat-Abdr. S. 38 u. f.

An einem 2 *cm* breiten und 4 *cm* langen, der Länge nach durchströmten, wagrecht orientirten Bande von Froschlaich aus vor zwei Stunden befruchteten Eiern bemerkte ich bei einer nach zehn Minuten vorgenommenen Besichtigung schon an jedem Eie eine senkrecht stehende, das Ei halbirende Furche, welche an allen Eiern rechtwinkelig zur Stromrichtung orientirt war. Ich glaubte natürlich, die fragliche richtende Wirkung des Stromes auf die Eitheilung gefunden zu haben; nur wunderte mich, dass die erste Furche eine ganze halbe Stunde eher, als ich nach der Zimmertemperatur erwartet hatte, aufgetreten war. Als ich diese Furche jedoch mit der Loupe besichtigte, fiel mir sogleich auf, dass sie ein wenig weiter war, als normale Theilungsfurchen des Froscheies zu sein pflegen, und dass sie sich nach der Tiefe zu nicht verengte, nicht sich zu einem engen Spalt verjüngte.

Dies liess erkennen, dass hier eine ganz andere Erscheinung vorlag; und die nächsten sogleich vorgenommenen, etwas variirten Versuche bestätigten diesen Schluss.

Die neue Erscheinung erregte durch ihre typischen Gestaltungen mein Interesse derart, dass ich ihr eine zeitlang ausschliesslich nachging. Diese Sachlage ist der Grund, dass in den folgenden Mittheilungen zwei in ihrem Wesen verschiedene, aber theilweise in der nöthigen Versuchsanordnung und dem Versuchsmateriale übereinstimmende Themata zugleich behandelt werden, und dass ich überhaupt eine Gruppe von Erscheinungen bearbeitet habe, die, wie sich bald herausstellte, mehr in das Gebiet der jetzigen Physiologie, als in das der Entwickelungsmechanik gehört.

Die nächsten Versuche ergaben im Wesentlichen nachstehende Resultate.

Beim Durchströmen eines geraden Bandes Froschlaich von 5 bis 9 *cm* Länge, 2 bis 2·5 *cm* Breite und einer einzigen Eilage Höhe, in Richtung der Länge des Bandes von 1·7 *cm* breiten Platinelektroden aus, entstand an jedem der vor ein bis drei Stunden befruchteten Eier innerhalb 15 bis 30 Secunden eine deutliche Scheidung der annähernd kugeligen Oberfläche in drei Felder, welche durch zwei einander parallele kreisförmige

Grenzlinien gesondert sind, nämlich in zwei einander gegenüber liegende, den Elektroden zugewendete Polfelder mit veränderter Oberfläche und ein zwischen ihnen gelegenes äquatoriales Gürtelfeld ohne solche Veränderung. Diese Scheidung der Oberfläche erfolgt gewöhnlich zunächst durch Aufhellung im Bereiche des Polfeldes unter anfänglichem Entstehen einer netzartigen oder punctirten helleren Zeichnung; manchmal treten auch schon, ehe eine Verfärbung der Oberfläche erkennbar ist, auf der unteren, hellgrauen, oft fast weissen Hemisphäre des Eies die beiden Parallelkreise als schwärzliche Linien auf und bewirken so die erste sichtbare Scheidung in die drei Abschnitte. Bei weiterer Einwirkung des Stromes vertieft sich nach ein bis zwei Minuten die Stelle dieser beiden Parallelkreise zu je einer deutlichen, oben tieferen Ringfurche, und in derselben treten oben weisse Flecken, durch Austritt von Eisubstanz bedingt, auf. Längs der Mitte des Äquatorgürtels entsteht unter vollkommener Aufhellung seiner Ränder auf der helleren Unterseite des Eies nicht selten eine schwärzliche Linie mit oder ohne scharfe seitliche Grenzen, also eine Pigmentanhäufung. An der schwarzen, oberen Hemisphäre des Eies sieht man, wenn die Polfelder sich nicht genügend aufhellen, nur die beiden Ringfurchen.

Während somit im Einzelnen das Bild der Veränderungen, und zwar je nach der Dauer und Stärke des wirkenden Stromes und wohl auch nach der Beschaffenheit der Eier selber, ein etwas verschiedenes ist, so ist das Wesentliche der Erscheinungen vollkommen constant, nämlich die Theilung der Eioberfläche in zwei den Elektroden zugewendete, sichtbar veränderte Polfelder und einen sie trennenden, nicht veränderten, oder nur schwach und in anderer Weise veränderten Äquatorgürtel; und zwar sind diese drei Felder bei der erwähnten Anordnung des Versuches durch zwei fast oder ganz parallele, continuirlich (ungezackt) verlaufende, rechtwinkelig zur Stromrichtung orientirte Ringlinien gegen einander abgegrenzt.

Der Abstand dieser beiden Grenzlinien von einander ist an Eiern, welche in der Nähe der Elektroden stehen, am geringsten und nimmt gegen die Mitte des Stromfeldes allmälig zu. Ist der Strom durch Einschaltung grosser Widerstände geschwächt, so vergrössert sich der Abstand; arbeitete ich, wie gerade beim



ersten Versuche, ohne solche Widerstände, so treten die sich erhebenden Ränder der beiden Polfelder oben einander so nahe, dass der von ihnen begrenzte, tiefer liegende Äquatorgürtel bloss als der schmale Grund einer einzigen Furche erscheint.

Über die Stellung der beiden Grenzlinien zu einander und zur Richtung der Kraftlinien des Stromes erfuhr ich Weiteres durch eine Änderung der Versuchs-Anordnung, indem statt der Verwendung eines parallel contourirten Bandes von Froschlaich, die ganze runde Schale gleichmässig mit einer einzigen Lage von Froscheiern ausgefüllt und dies Material von zwei einander entgegengesetzten Stellen des Randes der Schale aus und unter Benutzung schmälerer Elektroden durchströmt wurde. Die Gesammtheit der beiden Linien von allen Eiern markirt alsdann typische Curven, die leichter zu erkennen sind, wenn man die Schale nach Beendigung des Versuches umdreht und die hellen unteren Hemisphären betrachtet, als bei Besichtigung der schwarzen Furchen auf der schwarzen oberen Eihälfte. Da die Froscheier durch ihre dicken Gallerthüllen von einander geschieden sind und nicht in den Curven entsprechenden Reihen liegen, so bilden die beiden Grenzlinien aller der etwa 200 Eier einer Schale keine continuirlich gezeichneten Curven, sondern man muss sich die Curven aus den vielen nebeneinanderliegenden Bruchstücken selber integriren; was aber bei Benutzung einer schwachen Loupe nicht schwer fällt. Das Bild, welches man so gewinnt, ist folgendes: Die Curven beginnen, entsprechend dem zuerst mitgetheilten Versuche, alle rechtwinkelig zu der mittleren geraden Verbindungslinie der Elektroden und wenden sich dann, die nächste Elektrode im Bogen umziehend, unter allmäliger Vergrösserung ihres Abstandes gegen den Rand der Schale, um daselbst in rechtem Winkel zur Umrandung zu enden. Die Krümmung der Curven ist daher unmittelbar neben den Elektroden am stärksten und nimmt bis zu der in gerader Richtung verlaufenden mittelsten Linie allmälig ab. Beide Grenzlinien jedes Eies entsprechen dieser Schilderung; es sind also beide bloss gegen die nächste Elektrode concav; nur an den in der rechtwinkelig zur Stromrichtung orientirten Mittellinie der Schale liegenden Eiern ist jede von beiden Grenzlinien gegen eine andere Elektrode concav.

Auch stehen nur an den durch diese Mittellinie halbirten Eiern und an den in der geraden Verbindungslinie der Elektroden sich befindenden Eiern die Grenzlinien symmetrisch zu einem Eimeridian, wenngleich dies der flüchtigen Betrachtung an vielen Stellen so scheinen mag. Bei genauer Betrachtung der für diese Unterscheidung charakteristischen Stellen an vollkommen normalen Eiern kann kein Zweifel bestehen, dass die Richtung dieser Linien ihrem Wesen nach nicht zu einer im Ei selber gelegenen Linie typisch bestimmt ist, sondern dass diese Bestimmung von aussen her, in je nach der zufälligen Lage der Eier zu den Elektroden und zur Gesammtform des elektrischen Feldes verschiedener Weise getroffen wird. Desgleichen hängt auch der Abstand dieser Grenzlinien wesentlich von den genannten äusseren Umständen ab (mit der Einschränkung, dass bei grösseren Eiern sie vielleicht ceteris paribus weiter von einander entfernt sind, worüber ich in Ermangelung von Rieseneiern noch keine Beobachtungen machen konnte).

Ich halte die durch diese Grenzlinien markirten Flächen für Potentialniveauflächen, also für äquipotentiale Flächen des ganzen elektrischen Feldes.

In der Überzeugung, dass meine Vorstellung von der Gestalt der äquipotentialen Flächen die zutreffende ist, will ich die erwähnten Grenzlinien des durchströmten Froscheies weiterhin als Niveauringe bezeichnen; doch will ich die Möglichkeit nicht als ausgeschlossen hinstellen, dass die Physiker bei genauerem Vergleiche kleine typische Abweichungen obiger Niveauringe von den von ihnen berechneten Niveaulinien ermitteln werden; Abweichungen, die aber dann wohl nur durch secundäre Momente bedingt sind und den Hauptcharakter unserer Niveauringe als äquipotentialer Linien nicht alteriren werden.

An manchen Eiern, an denen die Polfelder sehr grobkörnig wurden, war die Grenze letzterer auch nicht continuirlich gerichtet, sondern gezackt, und die Gesammtkrümmung der Grenzlinien entsprach dann auch nicht vollkommen dem Durchschnitt von Niveauflächen des elektrischen Feldes durch die Eioberflächen. Diese im Anfange der Versuche an den

frischen Eiern nicht vorgekommenen Fälle halte ich indess für abnorm, für bedingt durch die künstliche Verzögerung der Laichung, wobei auch schon am normalen Furchungsschema viele Abweichungen vorkommen.

Noch charakteristischer als bei der letzterwähnten Versuchsanordnung, noch evidenter nur äquipotentialen Flächen entsprechend, werden die durch die Niveauringe gebildeten Curven, wenn man die Elektroden nicht an den Rand, sondern entfernt vom Rande der Schale und auf die Fläche der Froschlaichlage aufsetzt. An den Eiern, welche alsdann von oben aus durchströmt werden, liegen die beiden Niveauringe fast wagrecht, während sie an den wagrecht durchströmten entfernteren Eiern senkrecht stehen. Es ist vollkommen deutlich, dass die durch die beiden Niveauringe markirten Flächen rechtwinkelig zu den Kraftlinien stehen. (Vergl. Fig. 2, Taf. III nebst der Figurenerklärung.)

An den bei dieser letzteren Anordnung seitlich im Stromfeld befindlichen Eiern entstehen im Bereiche des Äquatorgürtels häufig nachträglich, im Laufe von Stunden oder Tagen vielfache Zersetzungen, grössere weisse und schwarze Flecken, sowie auch intensiv schwarze Punkte von zum Theil regelmässiger, sternförmiger Anordnung, während im Bereiche der Polfelder nach der Durchströmung keine nachträglichen Veränderungen zu erkennen sind.

Wenn man Eier, die schon längere Zeit durchströmt worden sind, nachträglich in anderer Richtung, z. B. rechtwinkelig zur früheren Richtung durchströmt, so findet keine neue, dieser Stromrichtung entsprechende Ringbildung, überhaupt keine äusserlich erkennbare Änderung des zuerst erzeugten Bildes statt. Wird dagegen die wagrechtstehende Schale mit den Eiern während der Durchströmung continuirlich gegen die am Rand eintauchenden feststehenden Elektroden gedreht, so entsteht statt der beiden Polfelder ein Polgürtel und statt des Äquatorgürtels ein oberes und ein unteres rundes Feld. Werden die Eier während der Durchströmung auch noch aus der wagrechten Ebene gebracht, z. B. in einer hohen mit Wasser gefüllten Schale zwischen den Elektroden nach allen Richtungen in ihrer Lage verändert, so tritt keine Sonderung in abgegrenzte Felder mehr auf.

Schwimmen die Eier in einer Flüssigkeit von geeignet hohem specifischen Gewicht (Wasserglas oder Lösung von Gummi arabicum), so behalten dieselben während der Durchströmung ihre vorher eingenommene zufällige Anordnung bei und drehen sich auch nicht um eine Axe; dessgleichen tritt auch nach der Bildung der Polfelder während der weiteren Durchströmung sowie nach dem Aufhören derselben eine Änderung der Anordnung ohne äusseres Zuthun nicht ein. Werden die mit Polfeldern versehenen schwimmenden Eier gegeneinander verschoben, oder um ihre verticalen Axen verdreht, so behalten sie die ihnen gegebene Anordnung bei, selbst wenn aufs Neue ein Strom durch die Schale geleitet wird.

Unbefruchtete aber reife, der Gebärmutter entnommene, in Wasser gequollene Eier reagiren in ähnlicher Weise auf den Wechselstrom. Auch hier entstehen zwei Niveauringe an jedem Ei; die Polfelder werden hell und netzförmig gezeichnet. Doch sind in der Beschaffenheit der Oberfläche kleine Unterschiede vorhanden und die Reaction geht viel langsamer vor sich.

An mechanisch, durch Drücken mit den Fingern oder durch Pressen zwischen Glasplatten insultirten und deformirten Eiern entstehen zum Theil keine, zum Theil mit ihren Niveauringen von dem gewohnten Anblick abweichende Stellungen einnehmende Polfelder. Von besonderem Interesse ist bei diesem Verfahren das Verhalten der entstandenen Dotterhernien.

Der Reife nahe, aber noch unreife Eier aus der Bauchhöhle und vom Eierstock standen mir noch nicht zur Verfügung. Kleine unreife Eierstockeier für das nächste Jahr zeigten keine Reaction auf den Wechselstrom, auch wenn sie schon eine schwarze und weisse Hemisphäre ausgebildet hatten.

Geschieht die Durchströmung nach der Anlage oder Vollendung der ersten Furche, also während der ersten Theilung des Eies, so findet gleichwohl die Scheidung in die beiden Polfelder und den Äquatorgürtel statt. Doch ist das Bild nur dann dem früheren, am noch ungetheilten Eie gewonnenen, wesentlich gleich, wenn die erste Furche zufällig ganz oder annähernd rechtwinkelig oder ganz parallel zu den Niveauflächen steht. Weicht die erste Furche dagegen etwa 10—45° von der Richtung der gedachten Niveauflächen des ganzen Eies ab, dann erfährt

der jeder von beiden Zellen zukommende Antheil am Äquatorgürtel eine deutliche Verwerfung gegen das Äquatorstück der anderen Zelle; auch sind die der Furche anliegenden Theile des Äquators stark von der Richtung der Niveaulinien des homogen gedachten elektrischen Feldes abgelenkt; siehe Fig. 7.

Nach der Entstehung der zweiten Furche wird das Bild dieser Verwerfungen oft noch etwas complicirter; doch ist auch hier die Bildung zweier Polfelder am Eie und einer Äquatorialzone vollkommen deutlich.

War das Ei zur Zeit der Durchströmung schon in mehr Zellen zerlegt, also im Morulastadium befindlich, so entstand wieder ein continuirlicher, durch zwei Niveauringe begrenzter Äquatorgürtel; aber ausserdem traten, diesem letzteren ziemlich parallel auf den Polfeldern jederseits 2—3 helle Ringe auf, die anscheinend durch Austritt von Dottersubstanz aus den den Niveauflächen annähernd parallelen normalen Furchen (Zellgrenzen) entstehen, aber zum Theil wohl auch durch weisse Verfärbung der Oberfläche (im Bereiche der unteren Hemisphäre des Eies) bedingt sind, worüber erst die mikroskopische Untersuchung genaueren Aufschluss geben kann. Die in noch kleinere Zellen zerlegte Blastula liess ausser den beiden Niveauringen noch mehr solcher secundärer Parallelkreise hervorgehen, deren Zahl wiederum der Zahl der vorhandenen Zellreihen entsprach.

Im Stadium der Gastrula traten kaum noch äusserlich sichtbare polare Veränderungen auf.

Alle durch den Strom in der geschilderten Weise alterirten Eier entwickelten sich nicht weiter; auch drehten sich dieselben nach Aufwärtswendung des Bodens der Schale, an welchem die Eihüllen anhaften, selbst im Verlauf von 24 Stunden nicht wieder mit der hellen Seite nach unten, wie dies befruchtete Eier in wenigen Minuten, unbefruchtete in 2—3 Stunden thun. Das Ausbleiben letzterer Erscheinung beruht jedoch nicht auf Vermengung der Eisubstanzen ungleichen specifischen Gewichtes (des Nahrungs- und des Bildungsdotters), sondern nur auf Befestigung des Eies gegen die Gallerthülle; denn mit dieser Hülle herausgenommene Eier nahmen, wenn man sie in Wasserglas schwimmen liess, rasch die normale Stellung mit dem hellen Theile nach unten wieder ein.

Am Dotter eines gelegten Hühnereies, sowie an den Eierstockseiern zweier Tauben konnte ich nach Anwendung des mir zur Verfügung stehenden Stromes bei äusserer Besichtigung keine denen der Froscheier entsprechenden Veränderungen wahrnehmen.

Die Kunstmühlenbesitzer Herren Gebrüder Rauch in Mühlau gestatteten mir am 8. April freundlichst die Benutzung des mit der kleineren ihrer Dynamomaschinen unter einer Tourenzahl von 1200 per Minute erzeugten Gleichstromes von 43 Volt Spannung; ich verwendete von demselben nur eine schwache Stromschleife. Um möglichst verschiedene Stromdichten zugleich zu prüfen, setzte ich die Elektroden einander nahe im Binnenraume des runden Stromfeldes auf.

Bei diesem Strom zeigte sich eine Verschiedenheit der von beiden Elektroden ausgehenden Wirkungen zunächst schon an der Gallerthülle. Während beim Wechselstrom die Gallerthülle unverändert blieb, entstand hier um die durch stärkere Gasentwickelung ausgezeichnete, also negative Elektrode zunächst eine Aufhellung der Gallerthüllen, der später beim Kochen eine opakweisse Trübung folgte; in der Umgebung der Anode dagegen entstand ein bläulich hyaliner Schimmer in der ihr zugewendeten Substanz der Gallerthüllen, der sich nach dem Kochen noch erhielt.

An reifen unbefruchteten Eiern entwickelte sich in weiter, die Mittellinie des elektrischen Feldes überschreitender Umgebung der positiven Elektrode an den Eiern bloss ein grosses grau verfärbtes, der Anode zugewendetes und demnach der Kürze halber als anodisches oder positives zu bezeichnendes Polfeld mit einer deutlichen Niveauringfurche als Grenze. An den weiter gegen die negative Elektrode hin gelegenen Eiern trat danach eine kathodenwärts liegende Niveauringlinie hinzu als einzige Marke der Scheidung auf dieser Seite des Eies; und bloss die der Kathode nächsten zwei Reihen Eier hatten ein verfärbtes, aber grosses kathodisch gelegenes Polfeld unter Fehlen eines anodischen. Die seitlich im Stromfeld liegenden Eier boten vielfach zwei schwach verfärbte Polfelder und zwischen ihnen einen unverfärbten Äquatorgürtel dar; aber an manchen Eiern fand sich nur anodenwärts ein verfärbtes Polfeld, kathodenwärts dagegen wieder bloss eine Niveauringlinie. Die Richtungen,

Krümmungen und Abstände der Niveauringe entsprachen wieder durchaus der ihnen gegebenen Bezeichnung.

An befruchteten, zwischen den Elektroden gelegenen Eiern zeigten sich nach kurz dauernder Durchströmung zwei Niveauringe von deutlicher Schärfe; das anodische Polfeld war gross und nur wenig verfärbt; das kathodische zeigte sich an manchen Eiern etwas verfärbt, an anderen gleich dem Äquatorgürtel unverfärbt, und war in der Stromrichtung verlängert und in verticale Längsfalten gebogen. Im seitlichen Theile des Stromgebietes war im Bereiche des Äquatorgürtels der Eier nach einigen Stunden vielfache Zersetzung, wie oben beim Wechselstrom beschrieben, wahrnehmbar. Weiterseitlich und nach hinten von den Elektroden waren die Eier unverändert und theilten sich später normal. Am Übergang zwischen beiden letztgenannten Abschnitten fanden sich Eier mit zwei sehr kleinen verfärbten Polfeldern; an diesen Eiern bildete sich später im breiten Äquatorgürtel die typische erste Furche und stand auffallend häufig in Richtung der mittleren Verbindungslinie beider Pole.

Es ergab sich also ein deutliches Überwiegen der Wirkung dieses Gleichstromes auf der anodischen Seite der Eier, im Übrigen aber doch eine doppelseitige, wenn auch schwächere Wirkung als beim Wechselstrom. Bei dem Versuch an unbefruchteten Eiern zeigte sich deutlich eine Abnahme der anodischen und kathodischen Wirkung mit dem Abstande der Eier von der gleichnamigen Elektrode.

Von Bedeutung war mir die Wahrnehmung, dass bei dieser hohen Spannung von 43 Volt die seitlich gelegenen Eier schon keine Polfelder mehr bildeten, dass ich also schon an der unteren Grenze dieser Wirksamkeit angelangt war. Ich suchte daher, unter Einschaltung eines grossen Widerstandes, auch mit dem höher gespannten Strom meiner Anstalt diese Grenze und versuchte, die Eier mit dem stärksten, nicht mehr deletär wirkenden Strom zu beeinflussen. Dadurch wurde möglich, endgiltig zu prüfen, ob der Wechselstrom eine Wirkung auf die Richtung der ersten Theilung des Eies ausübt, welche, wie ich[1] und bald

[1] W. Roux, Über die Zeit der Bestimmung der Hauptrichtungen des Froschembryo. Leipzig, 1883.

darauf Pflüger[1] festgestellt haben, die Medianebene des Froschembryo darstellt, so dass sie also das Eimaterial qualitativ und quantitativ halbiren muss und daher meiner Meinung nach eher auf den Wechselstrom reagiren könnte, als auf den Gleichstrom, der sich mehr für die zweite, nach meinen Beobachtungen kopf- und schwanzwärts sondernde Theilung zu qualificiren scheint. Damit war ich zum Ausgangsproblem der vorstehend mitgetheilten Versuche zurückgelangt. Dahin führte auch die erwähnte Beobachtung, dass an Eiern mit zwei sehr kleinen Polfeldern die erste Furche auffallend häufig in der mittleren Verbindungslinie beider Polfelder lag. Durch Aspiration von Eiern in enge Glasröhren (wodurch die Eier verlängert werden) und darauf folgende Durchströmung längs der Röhre hätte sich sogleich entscheiden lassen, ob diese Richtung der Furche als besondere Wirkung des Stromes oder bloss der Verkleinerung des Eies in eben dieser Richtung durch Wegfall der an den Polen befindlichen veränderten Substanz bedingt sei, denn Pflüger und ich haben experimentell nachgewiesen, dass die ersten Theilungen des Froscheies gewöhnlich in den kleinsten Richtungen des Zellleibes erfolgen.

Da jedoch schon bei den Versuchen des 8. April an den Probeeiern Zeichen von der entwicklungsstörenden Wirkung der künstlich verzögerten Laichung aufgetreten waren, sah ich mich veranlasst, eine dieser beiden Fragen zu bevorzugen, um wenigstens noch eine Frage erledigen zu können, und wählte die erstere, principiell wichtigere.

Ich schwächte den Wechselstrom von über 20 Ampère Stärke und 100 Volt Spannung in Ermanglung eines Rheostaten durch den Widerstand einer halbprocentigen Kochsalzlösung in einem Glasrohre von 81 *cm* Länge und 7 *mm* Durchmesser so stark ab, dass nach Aufsetzung der Elektroden nahe der Mitte der 7—9 *cm* im Durchmesser haltenden Schalen nur die den Elektroden nächsten Eier Polfelder bildeten. Mit diesem Wechselstrom wurden nun Eier in verschiedenen Phasen, nämlich während der Copulation der beiden Geschlechtskerne, während der Existenz des Furchungskernes und während der

[1] E. Pflüger, Über den Einfluss der Schwerkraft auf die Theilung der Zellen. Pflüger's Arch. f. Physiologie, 1883, Bd. XXXI.

Theilung desselben durchströmt. Als die erste Furche aufgetreten war, zeigte sich, dass die Richtungen dieser Furchen an den etwa 200—250 Eiern einer Schale keine Beziehung zu den Niveauflächen oder Kraftlinien erkennen liess. Zu einem vollen Resultat fehlt jedoch noch die Prüfung an einem maximalen ertragenen wirklichen Gleichstrom. Schliesslich wiederholte ich auch den schon vor sechs Jahren mit einem schwachen Gleichstrom erfolglos angestellten Versuch der Umströmung der Eier jetzt mit dem Wechselstrom. Es wurden frisch befruchtete Eier in eben noch so weite Glasröhren aspirirt, dass sie keine Pressung in denselben erlitten, und darauf bei wagrechter Lage der Röhre mit dem zur Vermeidung zu hoher Erwärmung durch eine eingeschaltete Schale von schwacher Kochsalzlösung genügend abgeschwächten Wechselstrom stundenlang in dicht, aber bloss in einer Lage um die Röhre gewundenen Spiraltouren umströmt. Jedoch auch bei dieser Versuchsanordnung war keine richtende Wirkung des Stromes auf die erste Theilung des Eies, also keine Wirkung einer dynamischen Induction zu erkennen; die erste Furche der verschiedenen Eier stand weder durchweg quer zum Solenoid oder längs desselben oder wagrecht, sondern, wie sonst bei zwangloser Aufsetzung der Eier, allenthalben senkrecht, aber in den verschiedensten Richtungen.

### II. Abschnitt.[1]

Zunächst habe ich zu erwähnen, dass es mir durch eine zur Verstärkung der Stromwirkung führende Änderung der Versuchsanordnung gelungen ist, auch an noch im Eierstock befindlichen Froscheiern Veränderungen hervorzurufen, die den an unbefruchteten Uteruseiern mit dem Wechselstrom gewonnenen zum Theil entsprechen.

An dotterkörnerhaltigen Eierstockseiern, welche mehrere Stunden in Wasser gelegen hatten, entstanden unter nur sehr geringer Verfärbung der Polfelder zwei deutliche Niveauringfurchen, welche wie mit einer Nadel eingeritzt erschienen. Bei den Eiern von erst der halben Grösse reifer Eier, war der von diesen Niveaufurchen begrenzte Äquatorgürtel nicht nur

---

[1] Vergl. die Anmerkung 2 am Beginne des ersten Theiles.

relativ, sondern auch absolut breiter, als bei den daneben befindlichen fast reifen, grösseren Eiern.

Danach gelang es mir auch an frischen Eierstöcken, welche nicht in Wasser gelegen hatten, aber in Wasser durchströmt wurden, feine Niveaufurchen nach der Durchströmung an den Eiern wahrzunehmen; doch sind sie infolge des Mangels jeder Verfärbung schwer zu sehen.

Ausgewachsene Eierstockseier in $^1/_2$ % Kochsalzlösung zerquetscht und zerschnitten, liessen an dem so gewonnenen Saft weder bei Verwendung des schwachen, noch des starken Wechselstromes eine besondere Wirkung des Stromes oder eine besondere Reaction der Substanz erkennen.

Wenn der geschlossene Uterus mit seinen eingeschlossenen Eiern direct durchströmt worden war, konnte ich keine Bildung von Polfeldern wahrnehmen, auch nicht, wenn die Eier nach der Durchströmung in Wasser gelegt worden waren. Bei Lagerung von Eiballen zwischen zwei Stücke gequollenen Laiches wurden dagegen durch Punktirung auf der hellen Hälfte des Eies zwei Polfelder markirt, die einen mit helleren Rändern versehenen Äquartorgürtel begrenzten. Wurden die trockenen Uteruseier jedoch einzeln zwischen die gequollene, aber durch Fliesspapier abgetrocknete Gallerthülle anderer Eier gelegt, so zeigten sich beim Durchströmen schon nach vier Minuten deutliche Niveauringe. Während dieser Zeit aber waren die Gallerthüllen der trockenen Eier schon deutlich erkennbar gequollen. Also ein gewisses Minimum an Wasser ist für die beschriebene Reaction nöthig.

Unbefruchtete Eier, welche aus dem Uterus in vier- und mehrprocentige Kochsalzlösung gelegt worden waren, und eine Stunde darin verweilt hatten, gaben selbst bei sieben Minuten dauernder Durchströmung nicht die specifische Reaction; gleiche Eier in 2 % Lösung liessen erst spät zwei den Niveauringen entsprechende Reihen von Punkten wahrnehmen; auch sogleich in 1 % Kochsalzlösung übertragene Eier reagirten noch träg. Eier, welche 1 $^1/_4$ Stunde in 4 % Kochsalzlösung verweilt hatten, darauf in Wasser übertragen worden waren und nach 1 bis 15 Stunden fünf Minuten lang durchströmt wurden, zeigten keine Reaction.

Dagegen bildeten Eier mit in Wasser gequollenen Hüllen, wenn sie in gesättigte Kochsalzlösung oder dergleichen Borsäure-, Boraxlösung versetzt und sogleich darin durchströmt wurden, schön die Polfelder und Niveauringe.

Im Anfang durchströmte ich die Eier viel länger als unerlässlich nöthig war, um die Polfelder- und Niveaulinienbildung hervorzurufen, weil die Reaction auf der schwarzen, oberen Eihälfte bei *Rana fusca* viel später sichtbar wird, als auf der hellen Unterseite des Eies. Aus dieser Zeit stammt auch der im ersten Abschnitt mitgetheilte Versuch, in welchem die zweite, in anderer Richtung als die erste bewirkte Durchströmung ohne sichtbaren Erfolg blieb, weil die Reactionsfähigkeit der Eier schon erschöpft war. Wenn man dagegen die erste Durchströmung nur während des Minimums der zur Bildung der Niveaulinien auf der Unterseite nöthigen Zeit oder Weniges darüber durchströmt und darauf die Stromrichtung ändert, entstehen zu den schon vorhandenen, neue dieser Richtung entsprechende Niveaulinien und Polfelder. Durchströmt man zuerst mit schwachem Strom bis zur Bildung der Niveaulinien, darauf mit starkem Strom in der gleichen Richtung wie früher, so wird der breite Äquator verschmälert, indem zugleich zwei weisse Bänder auf Kosten des früheren Äquators entstehen. Verwendet man zuerst den starken und danach den schwachen Strom in zur früheren gekreuzter Richtung, so kann man bei geeignetem Verhältniss in der Zeitdauer beider Wirkungen noch einen zweiten Effect hervorbringen.

Bei sehr geschwächtem Strom (durch Einschalten einer Wassersäule von 129 *cm* Länge und 7 *mm* Durchmesser) ist nach 5 Minuten noch keine Wirkung an den befruchteten Eiern erkennbar; selbst bei Ersetzung des Wassers durch $^1/_4$ % Kochsalzlösung war nach elf Minuten unten bloss ein leicht gedunkelter Äquatorgürtel mit helleren Rändern, oben keine Änderung zu sehen. Nach Verkürzung dieser Röhre auf 81 *cm* dagegen entstanden minimale, bei *Rana fusca* nur aus einem oder wenigen Flecken, bei *Rana esculenta* deutlich aus kleinen Extraovaten[1] bestehende Polfelder, und zwar nur

[1] Mit diesem Namen habe ich die aus dem Ei unter Durchbrechung der Eirinde ausgetretene Substanz belegt. Vergl. Beitrag I zur Entwickelungsmechanik des Embryo. Zeitschr. für Biologie, Bd. XXI, N. F. III, 1885.

an den in der Nähe der Elektroden befindlichen Eiern; manchmal fand sich nach der näheren Elektrode zu ein etwas grösseres, nach der entfernteren Elektrode ein kleineres Polfeld oder auf letzterer Seite gar keines.

Bei der gewöhnlich verwendeten, reichlich starken Anordnung dagegen bieten sich beide Polfelder jedes Eies beim Wechselstrom für die einfache Besichtigung gleich gross dar. Nicht selten jedoch glaubt man an einem Eie, bei Besichtigung der noch in ihrer Hülle und in der Glasschale befindlichen Eier mit der Loupe, deutlich eine grosse Differenz der Polfelder wahrzunehmen; nach der Ausschälung jedoch ist meist kein oder nur ein geringer Grössenunterschied vorhanden, der auf Ungleichmässigkeiten in der Substanz der Hälften des betreffenden Eies beruhen muss, wenn, wie gewöhnlich bei gleichmässiger Anordnung der Eier, die Eier der Umgebung solche Unterschiede nicht darbieten.

Bei nicht gleichmässiger Vertheilung der Eier in der Schale, beim Vorhandensein von Lücken oder Brücken im Eistratum wird die Breite der Äquatorgürtel neben einander liegender Eier manchmal erheblich verschieden, und die oft stark divergirenden Richtungen der beiden den Äquator begrenzenden Niveauringe entsprechen natürlich nicht mehr den Richtungen der Niveaulinien eines homogenen, die ganze Glasschale einnehmenden elektrischen Feldes.

Kurz dauernde Einwirkung des Stromes auf befruchtete Eier bildet bloss die Polfelder ohne Niveauringe aus. Selbst bei wenig längerer Durchströmung kommt es vor, dass erst nach der Unterbrechung des Stromes die besondere Färbung und manchmal doppelte Contourirung der Niveauringe entsteht.

Bei längerer Dauer der Einwirkung eines starken Stromes dagegen steigern sich die Veränderungen eine Zeit lang; es treten grössere Flecken auf, und selbst auf der oberen schwarzen Hemisphäre entstehen grosse, weisse Flecken (Extraovate), die von den Niveaulinien sich auf das Gebiet des Äquatorgürtels überlagern können.

Die Grösse der Polfelder hängt auch an reifen, befruchteten und unbefruchteten Eiern ceteris paribus von der Qualität der Eisubstanz ab; dies macht sich am Ende der

Laichperiode, wo die Eier schon etwas gelitten haben, besonders bemerkbar; indem in denselben Niveauflächen neben einander liegende Eier gleicher Grösse erhebliche, unregelmässige Ungleichheiten in der Breite des Äquatorgürtels darbieten. Diese Verschiedenheiten sind jetzt am Ende der Laichperiode von *Rana fusca* so gross, dass sie den Versuch, die Wirkung der Grösse der Eier auf die Grösse der Polfelder festzustellen, erfolglos machten, indem an durch einander gesäten Eiern verschiedener (aber bloss zwischen 1·8 bis 2·5 *mm* wechselnder) Grösse keine constante Verschiedenheit sich feststellen liess.

An zwischen Glasplatten zusammengepressten, unbefruchteten Eiern entstehen auch bei erheblicher Deformation noch die Polfelder; aber ihre Ränder bieten, wie im ersten Theil bereits erwähnt, von den normalen Niveaucurven eines homogenen Feldes mannigfach abweichende Richtungen dar. Bei dem Pressen platzt das Ei oft auf; an den so entstandenen, in der Gallerthülle eingeschlossenen, mit dem Eie noch zusammenhängenden Extraovaten konnte ich jedoch keine sichere Polarisation wahrnehmen, weder eine selbstständige, vom Eie unabhängige, noch eine mit ihm in Verbindung stehende, wie sie zu erwarten wäre, wenn die Niveaulinien des Eies gerade die Richtung auf das Extraovat hin hatten.

Die früher mitgetheilten, beim Durchströmen während der ersten oder zweiten Furchung entstehenden Verwerfungen der Theile des Äquatorgürtels gegen einander werden um so geringer, je stärker der Strom ist.

Auch längere Zeit nach der Durchströmung der Eier finden noch mannigfache Veränderungen in den Eiern statt, die als Folgen der Durchströmung aufzufassen sind. So zersetzte sich zum Beispiel die Substanz der Äquatorscheiben unter Vacuolisirung und Fleckenbildung in einer Weise, wie sie auch sonst, aber nur an älteren Eiern vorkommt; bei noch jungen Eiern fand sie sich bloss an den mit Polfeldern versehenen Eiern, während andere Eier derselben Schale, die am Rande der Schale standen und keine Polfelder gebildet hatten, drei Tage lang ihr normales Aussehen behielten. Die Polfelder selber dagegen erscheinen weniger veränderlich; im Bereiche der geraden Kraftlinie sind sie nach der Behandlung der Eier mit starkem

Strome ganz unveränderlich, also wohl todt; während, wie früher mitgetheilt, an den breiten Äquatorgürteln in derselben Schale seitlich stehender Eier sogar noch die erste Furchung auftrat. Die Äquatorscheiben stellen also die am wenigsten veränderte Substanz dar.

Die Fähigkeit der Eier in der beschriebenen Weise auf den Strom zu reagiren, erhält sich an den aus dem Körper entnommenen Eiern ziemlich lange. So boten in Wasser versetzte, unbefruchtete Eier sie noch nach $1\frac{1}{2}$ Tagen dar. Und Eier von vor drei bis vier Tagen getödteten und mit eröffnetem Leibe gelegenen Weibchen, deren Eier zum Theil an die Uteruswandung angetrocknet waren, bildeten noch die Niveauringe, obgleich die zur Probe besamten aber nicht durchströmten Eier sich nicht furchten, also nicht mehr entwickelungsfähig waren.

Dagegen verlieren die Eier durch vier Minuten langes Einlegen in Wasser von 45—46° dies Vermögen auf den Strom zu reagiren; wohl ein Zeichen, dass gleichwohl diese Reaction an Lebenseigenschaften der Eier gebunden ist.

Die während der vorstehend mitgetheilten Versuche entwickelten Embryonen gaben Gelegenheit, auch an weiteren Entwicklungsstufen die Wirkung des Wechselstromes zu studiren. Es zeigte sich, dass an noch in ihrer Gallerthülle befindlichen Froschembryonen, sei es mit noch offenem oder mit schon geschlossenem Medullarrohr, ja auch sogar an schon seit einigen Tagen ausgeschlüpften freien Embryonen der Wechselstrom scharf abgegrenzte Polfelder hervorbringt, die durch einen anscheinend unveränderten Äquatorgürtel getrennt sind. Doch bleibt bei schon ausgeschlüpften Embryonen manchmal die scharfe Begrenzung der Polfelder gegen das Äquatorfeld aus. Im Bereiche der Polfelder tritt leichte graue Verfärbung auf, die anscheinend auf Rundung der Epithelzellen, besonders der farblosen, und auf allmäligem Abfall derselben beruht: eine dem Tode des Embryo vorausgehende Veränderung, die ich als Framboisia embryonalis finalis minor bezeichnet habe.[1] Diese Veränderung setzt sich auch nach dem Auf-

[1] Vergl. W. Roux, Beiträge zur Entwickelungsmechanik des Embryo. Nr. I, Zeitschr. für Biologie, Bd. XXI, N. F. III, 1885.

hören der Durchströmung noch fort unter Verschärfung der Abgrenzungslinien der Polfelder gegen den unveränderten Äquatorgürtel. Hat man bei starker Anordnung zu lange durchströmt, so greift die Framboisia minor, wie sonst beim Absterben, rasch auf den ganzen Embryo über, und man übersieht alsdann leicht die zuerst vorhanden gewesene polare Localisation der Veränderung. Werden jüngst ausgeschlüpfte oder durch Scheerenschnitt etwas vor der Zeit zur Welt gebrachte Embryonen in dicke Lösung von Gummi arabicum gethan und durchströmt, so sieht man an den den Elektroden nächsten Stellen die Zellen sich runden, aber nur wenige abfallen; eine deutliche Grenze der veränderten Theile gegen ein unverändertes mittleres Feld ist jedoch nicht wahrnehmbar, obgleich gleichalterige Embryonen derselben Abkunft, zur Probe in Wasser durchströmt, ein scharf begrenztes Äquatorfeld darbieten. In Wasserglas gelegte Embryonen bilden auch ohne Durchströmung sofort starke universelle Framboisie. Ist das Wasserglas aber beim Einlegen des Embryo schon durchströmt, so ist die alsdann auch in längerer Zeit eintretende Epithelablösung nur gering, so dass zu schliessen ist, die Epithelzellen werden jetzt meist sofort getödtet, ehe sie noch Zeit hatten, sich in sich selber zusammenzuziehen. Die bei der Framboisia minor von den Embryonen abgefallenen Epithelzellen werden gewöhnlich durch typische Strömungen an zwei Stellen der Umgebung des Embryo angehäuft, nämlich in der Umgebung der Schwanzspitze und in der Umgebung der beiden, dicht bei einander befindlichen Haftnäpfe.

Die Breite des Äquatorgürtels der Embryonen wächst ceteris paribus mit der in Richtung des Stromes gemessenen Länge des Embryo (also mit l. cos $\alpha$, wenn $\alpha$ den Winkel zwischen Stromrichtung und Embryo bezeichnet); dieses Wachsthum ist aber keineswegs proportional dieser Länge; das geht auch schon daraus hervor, dass der Äquator meist parallel contourirt ist, obgleich die Embryonen an beiden Seiten convex sind. Der Äquator steht also nicht etwa in einem bestimmten Verhältniss zu der von jedem Stromfaden durchsetzten intraembryonalen Länge, sondern mehr zu Verhältnissen der äusseren Configuration.

Die Breite des Äquatorgürtels der Embryonen nimmt ferner mit der Abnahme der Stromstärke zu. Bei schwächerem Strom werden also ceteris paribus die Polfelder kleiner, während der Äquatorgürtel entsprechend an Breite gewinnt, so dass schliesslich bloss noch die beiden äussersten, den Elektroden zugewandten Enden die Framboisie darbieten. Bei weiterer Stromschwächung ist dann keine morphologische Wirkung mehr wahrnehmbar, sondern es finden an schon genügend weit entwickelten Embryonen bloss Zuckungen statt. Dieses dem früher über die Eier Mitgetheilten entsprechende Verhalten der Embryonen bekundet also wiederum, dass nur Ströme von gewisser Stärke die geschilderte morphologische Polarisation der durchströmten bezüglichen organischen Körper hervorbringen, während schwächere Ströme ohne eine solche deletäre Polarisation zu bewirken diese Körper durchfliessen. Die Breite des Äquatorgürtels ist aber ausserdem auch erheblich von der Gestalt des Embryo abhängig.

Für die Lage des Äquatorbandes am Embryo zeigt sich unter Anderem von Bedeutung, dass das mit einer Spitze gegen die nächste Elektrode gerichtete, caudale Polfeld in Richtung des Stromes länger ist, als das eine stumpfere Form der Elektrode zuwendende andere, cephale Polfeld. Die Wirkung dieser Componente ist sehr bedeutend.

Die Intensität der im Bereiche der Polfelder stattfindenden Veränderungen ist ausser durch die Intensität des Stromes und die Dauer seiner Einwirkung wesentlich wiederum durch die Gestalt, sowie durch die Richtung der Flächen zu den Stromfäden bestimmt. Gegen die Elektrode gewendete Spitzen werden eher und stärker verändert als stumpfere Flächen.

Wenn man sich die Richtung der Stromfäden von einer Elektrode aus vorstellt, so sieht man, dass die dieser Elektrode zugewendeten Flächen des nach ihr hin gelegenen Stückes des Embryo, welche also direct von den aus der Flüssigkeit in den Embryo eintretenden Stromfäden getroffen werden, eine stärkere Veränderung erfahren, als die hinter Vorsprüngen des Embryo gelegenen, demselben Polfeld zugehörigen Oberflächen. Dieser Stromschatten beweist zugleich, dass die im Bereiche der Polfelder beobachteten Veränderungen durch den Ein- resp. Austritt

der Stromfäden veranlasst werden. Der Stromschatten ist sehr ausgesprochen; aber die räumliche Ausdehnung seines Gebietes entspricht nicht dem Schatten, den die zuerst von den Stromfäden des Elektrolyten getroffenen Flächen in Richtung dieser Fäden werfen würden; sondern das der geringeren Veränderung nach als im Stromschatten befindlich zu erkennende Gebiet ist kleiner, was auf den Eintritt seitlicher Stromfäden, also auf Ablenkung derselben von ihrer eigentlichen Richtung hinweist.

Auch bis zur Berührung zusammengedrängte und quer oder schräg zur Richtung der Berührungsflächen durchströmte Embryonen werfen auf einander einen Stromschatten.

Die Richtung des Äquatorgürtels, respective seiner beiden Grenzlinien weicht bei den complicirter gestalteten Embryonen sehr erheblich von den Niveaulinien des umgebenden homogenen elektrischen Feldes ab; diese Abweichungen sind bei jungen, noch schwanzlosen aber cephal und caudal verdickten, sowie an schon mit dem Schwanzstummel versehenen, aber infolge Raummangels in der Gallerthülle seitwärts gebogenen Embryonen erheblicher als bei etwas älteren, freien, schon gestreckten und ausser den Kiemen keine grösseren Verwölbungen besitzenden Embryonen. Letztere lassen bei Stellung in Richtung der Stromlinien oder der Niveauflächen wieder deutlich die Annäherung der Äquatorränder an die bei kugeligen Gebilden (Eiern, Morulae und Blastulae) gewonnenen Potentialniveaucurven erkennen; bei diesen Stellungen gewinnt man auch an den complicirter gestalteten jüngeren Embryonen noch bezüglich gerichtete Äquatorgürtel; aber die Abweichungen sind doch schon erheblicher.

Bei schiefer Lage der Embryonen zu den Kraftlinien erhält das Äquatorband mannigfach gebogenen Verlauf. Es können ferner an den in der Mitte eingeschnürten Embryonen zwei wohl contourirte Bänder auftreten. Auch Stücke von lebend zerschnittenen Embryonen zeigen eine den mitgetheilten Regeln annähernd entsprechende Polarisirung und in den Polfeldern die Framboisia minor; aber wenn die Schnittfläche der Elektrode zugewendet ist, wird von der Seitenfläche fast bloss der anstossende Epithelrand verändert. Dessgleichen bieten unvollkommen zertheilte Embryonen ausserordent-

lich mannigfach gestaltete Polfelder dar. Das Genauere dieser Verhältnisse kann nur an der Hand von Abbildungen mitgetheilt werden und verdient vorher noch weitere Beobachtung. Wesentlich ist noch, dass an Embryonen mit umgebogenem Schwanze, die Umbiegungsstelle in ihrem, auf den mittleren Stromfaden bezogen, lateralen Theil kein Äquatoralband enthält, was wiederum wohl durch seitlich eindringende Stromfäden bedingt ist.

Da bei der polarisirenden Wirkung des Stromes voraussichtlich auch die Differenz des Leitungsvermögens der organischen Körper und des Menstruums von Bedeutung ist, so variirte ich letzteres, indem ich es mehr der Leitungsfähigkeit der Eier zu nähern suchte. Ich verwandte zunächst, wie schon oben mitgetheilt, gesättigte Lösungen von Kochsalz, von Borsäure und von Borax; in all diesen Lösungen ging an vorher in Wasser gelegenen, noch in ihrer Gallerthülle befindlichen Froscheiern die Bildung der Polfelder vor sich. Da aus ihrer Gallerthülle ausgeschlüpfte Embryonen beim Einlegen in Wasserglas oder in auch nur 5% Kochsalzlösung auch ohne Durchströmung sofort universelle Framboisia minor ausbilden, so sind sie zur Prüfung der Wirkung des Stromes bei diesem Menstruum nicht zu gebrauchen.

Die gesättigte Kochsalzlösung hat von den angewandten Lösungen das beste Leitungsvermögen. Aber es ist wohl daran zu denken, dass die an verschiedenen Salzen so reichen Eier vielleicht noch besser leiten; daher versuchte ich 30% Schwefelsäure, die ein dreimal besseres Leitungsvermögen als gesättigte Kochsalzlösung und überhaupt das beste Leitungsvermögen von allen wässerigen Flüssigkeiten hat. Wenn die Schwefelsäure erheblich besser leitet als die Eier, dann durfte meiner Meinung nach keine Polarisation an ihnen entstehen. Beim Versuch ergab sich zunächst, dass die Schwefelsäure, ein starkes Gift für das Ei, schon nach 30 Secunden die 2—3 *mm* dicke gequollene Gallerthülle durchsetzt. Daher verstärkte ich die Versuchsanordnung ad maximum, so dass an Eiern, welche in Wasser durchströmt wurden, schon nach 5 Secunden die Polfelder zu sehen waren. Danach liessen befruchtete Eier von *Rana fusca*, 20 Secunden lang in 30 vol. procentiger Schwefelsäure durchströmt, keine sicher feststellbare Polarisation erkennen, obschon



sie bei gleich darauf vorgenommener Durchströmung in Wasser innerhalb kürzerer Zeit schön ausgeprägte Polfelder, aber nur von einer für diese starke Anordnung auffallenden Kleinheit entwickelten. Wenn ein in 30 vol. procentiger Schwefelsäure schwimmendes Ei mit seiner Gallerthülle direct die Elektrode berührt, so scheint eine Spur der Polfelderbildung an ihm stattzufinden.

Auch bei eine Minute dauernder Durchströmung in 30, ebenso wie noch in 5 vol. procentiger Schwefelsäurelösung entsteht keine deutlich sichtbare Polarisation. In 4 vol. procentiger Schwefelsäure scheint schon eine schwache Polfelderbildung aufzutreten.

In 2 vol. procentiger Schwefelsäurelösung werden dagegen nach längerer Durchströmung deutliche, grobgefleckte, aber für die angewandte Stromstärke nur sehr kleine Polfelder gebildet.

Es war nicht zu beurtheilen, ob die Polfelder so klein sind, weil nur so wenig Stromfäden aus dem Menstruum in das Ei treten, oder weil die Eier durch die Schwefelsäure gelitten haben.

In blos 1 vol. procentiger Lösung entstehen die Polfelder noch langsam; die wieder grobe, weisse Fleckung breitet sich sehr allmälig von den den Elektroden zugewendetsten Theilen der Eier aus, und die am Rande des Polfeldes befindlichen Flecke verlängern sich in zum Pole radiärer Richtung und bilden so einen typischen Kranz. Am Äquator zieht sich wieder das Pigment von den Rändern gegen die Mitte zurück. Die Polfelder entwickeln sich aber seitlich am Eie meist nicht mehr bis zu der den Niveaulinien entsprechenden Ausdehnung und stellen somit zwei um die Pole selber centrirte Kappen des Eies dar, ein Verhalten, welches ich wieder, wie schon früher an durch verzögerte Laichung geschädigten Eiern, für eine abnorme Reactionshemmung halte. In $^1/_2$ vol. procentiger Schwefelsäure zeigt sich wesentlich das gleiche Verhalten. — Messungen des Leitungsvermögens der Eier im Vergleich mit dem Leitungsvermögen der 5 vol. procentigen Schwefelsäure können erkennen lassen, bei wie viel grösserem Leitungsvermögen des Menstruums als dem der Eier die Polarisation derselben infolge Durchströmung mit einem Strome von an sich geeigneter Stärke eben noch entsteht.





Herr College Wassmuth, der interimistische Leiter des k. k. physikalischen Institutes, war so freundlich, mir 15 Bunsen'-sche Elemente von 20 *cm* Höhe zu leihen. Der mit diesen Elementen erzeugte Gleichstrom wurde auf die jetzt allein vorhandenen, im Allgemeinen viel empfindlicheren Eier des grünen Wasserfrosches, *Rana esculenta* angewandt und liess bei Nebeneinanderschaltung, wie erwartet, auch bei starker Versuchsanordnung (kleine Schale, Abstand der Elektroden von bloss 1·6 *cm*) innerhalb drei Minuten keine Wirkung weder auf die Eier noch auf die Gallerthüllen derselben erkennen. Daher wurde weiterhin nur noch mit hintereinandergeschalteten Elementen experimentirt unter Gewinnung folgender Ergebnisse: Die Wirkung dieses Stromes auf die Gallerthüllen und auf die befruchteten Eier entspricht wesentlich der früher mitgetheilten Wirkung des mit der Gleichstrom-Dynamomaschine erzeugten Stromes. Zuerst entstehen wieder die gegen die positive Elektrode (Anode) hin gewendeten anodischen oder positiven Polfeder. Von oben gesehen, wird der Bereich dieses Feldes am noch ungetheilten Eie auf einmal leicht graulich, trüb, darauf sogleich hellbraun, und grenzt sich oben durch eine deutliche Furche ab; darauf steigt ein, gewöhnlich zungenförmiger Strom der hellbraunen Substanz auf und breitet sich oben bohnenförmig aus, verschwindet aber einige Zeit nach der Stromunterbrechung oder beim sofortigen, behufs Fixation vorgenommenen Kochen in den meisten Fällen, wohl durch Vertheilen der ausgetretenen Substanz im Eiwasser, wieder. Die Besichtigung der aus der Hülle ausgeschälten Eier zeigt das positive Polfeld unten mit hellen Flecken bedeckt, die durch ein eckig-maschiges Netz schwarzbrauner Linien getrennt sind. Dieses anodische Polfeld stellt in seiner Gestalt einen Kugelabschnitt dar und setzt sich durch seinen oberen, vorspringenden Rand von dem übrigen, oft in Richtung des Stromes deutlich verlängerten, mit einigen leichten Längsfurchen und entsprechenden Wülsten versehenen Theil des Eies ab. An letzterem Theil findet sich, dem positiven entgegengesetzt, das oft kleinere, der negativen Elektrode zugewendete »negative« oder »kathodische« Polfeld. Dasselbe entsteht später als das positive und ist durch noch rundliche helle Fleckchen, die kleiner sind als



die zuletzt eckigen Flecken des anodischen Feldes, charakterisirt; es hat meist keine deutliche Grenze; selten ist unten am Eie als Grenze eine dunkle Linie oder eine Reihe von Flecken vorhanden. Die Veränderungen sind viel geringer als am positiven Felde. Zwischen beiden Polfedern liegt der in seiner Farbe meist unveränderte Äquatorgürtel. Das Ei ist oben manchmal abgeplattet.

An unbefruchteten Eiern ist die Wirkung des Gleichstroms wesentlich die gleiche; doch ist die positive Niveaulinie gewöhnlich weiss und der anstossende Äquatorrand um so dunkler; manchmal ist jedoch auch eine schwarze anodische Niveaufurche vorhanden. Das anodische Polfeld kann rosettenartig ausgebogen sein. Das kathodische Polfeld ist mit weissen runden Flecken versehen und kann einer scharfen Grenze entbehren. Nach der Ausschälung und Härtung sah ich am Äquator und kathodischen Theile des Eies von dem einen auf den andern Theil übertretend, durch seichte Furchen getrennte Längswülste, von denen die beiden obersten in Richtung des Stromes, die mehr seitlichen aber etwas nach der Seite concav verliefen, beiderseits aber symmetrisch zu einander geordnet waren. Manchmal hat das kathodische Polfeld eine deutliche Grenze und ist auch eine besondere negative Niveaulinie vorhanden. Die Summe der Niveaulinien bildet bei gleichmässiger Zusammenlagerung der Eier in der Schale wiederum deutliche Potentialniveauflächen.

Setzte ich die Elektroden zuerst im Binnenraume der Schale auf und sodann am Rande derselben, wobei die neu zwischen die Elektroden gelangten Stellen in zur früheren fast umgekehrten Richtung durchströmt wurden, so zeigten die Eier dieser Stellen dann jederseits ein Polfeld vom Charakter des anodischen Polfeldes, so dass sich also die beim Wechselstrom beobachteten Veränderungen leicht aus den alternirend in entgegengesetzten Richtungen erfolgenden Wirkungen des Gleichstroms ableiten lassen. Die ursprünglich zwischen den Elektroden gelegenen Eier dagegen liessen durch den zweiten, geschwächten Strom keine diesem Strom entsprechende Ausbildung von neuen Niveauringen nach aussen von den früheren erkennen.

Auch an Eiern, welche in der ersten und zweiten Theilung begriffen waren, traten wesentlich dieselben Veränderungen

durch den Gleichstrom auf; doch folgte der aufsteigende Substanzstrom den zufällig der positiven Elektrode zugewendeten Furchen, und zwar zunächst getheilt als zwei Ströme, an jeder Wandungsfläche der Furche einen; später aber vereinigen sich die neben einander aufgestiegenen hellbraunen Massen.

An Gastrulae bewirkte der Gleichstrom nur geringe Veränderung; man sah ein leicht grau verfärbtes, aber grosses, kathodisches, ein anscheinend kleineres anodisches Polfeld, welche beide einen seine schwarze Farbe behaltenden, wenig scharf begrenzten Äquatorgürtel zwischen sich fassten. An den Polfeldern selbst entstand bloss Rauhigkeit mit einigem Epithelabfall combinirt. Wenn bereits die Medullarplatte an der Gastrula vorhanden ist, so durchsetzt der Äquatorgürtel mit seinen, Niveauringe darstellenden Grenzen diese Anlage des Centralnervensystemes ohne jede Unterbrechung oder Richtungsänderung. Durch besondere Veränderungen ausgezeichnete Niveauringe oder gar Niveaufurchen entstehen gleichfalls nicht im Bereiche der Anlage des Centralnervensystemes.

Noch in der Gallerthülle befindliche Embryonen mit soeben geschlossenem Medullarrohr zeigten dieselben Veränderungen, aber intensiver, mit stärkerem Epithelabfall. Das positive Polfeld wurde zuerst weisslich, das negative schien wieder grösser. Schon ausgeschlüpfte, sogar mit Kiemenfäden versehene Embryonen bekamen unter Wirkung des Gleichstroms die beim Wechselstrom ausführlich nach Ausdehnung, Lage und Richtung erörterten Erscheinungen der Framboisia minor im Bereiche der Polfelder.

Zur Vervollständigung des früher über die Wirkung des Stromes auf die Richtung der normalen ersten Theilungsebene des Eies mitgetheilten, bloss mit dem Wechselstrome angestellten Versuches, wiederholte ich jetzt dasselbe Experiment mit dem maximalen ertragenen Gleichstrom. Die Durchströmung begann 2 Stunden nach der Befruchtung und dauerte $1^1/_4$ Stunden bis zum Auftreten der ersten Furche. Der Strom war gerade so stark, dass die der Elektrode nächsten Eier noch kleine Polfelder bildeten. Die ersten Furchen waren jedoch wieder wie beim Wechselstrom vollkommen atypisch gerichtet, und liessen somit trotz $1^1/_4$stündiger Wirkungsdauer



in ihrer Richtung keine Beziehung zu den Kraftlinien des Stromfeldes erkennen. Damit ist dargethan, dass auch der Gleichstrom auf die Richtung der ersten Theilung des Furchungskernes und des Eileibes eine bestimmende Wirkung nicht auszuüben vermag.

Bei Ausdehnung der Versuche mit dem Wechselstrom auf andere organische Objecte ergab sich zunächst ein positives Resultat an der noch lebenden Gallenblase des Frosches. Dieses annähernd kugelig gestaltete, 5—7 *mm* grosse Gebilde lieferte nach Unterbindung des Ausführungsganges, bei praller Füllung Polfelder, deren Grenzen typische Niveauflächen des umgebenden Elektrolyten darstellen. Je nach der Dicke der Wandung kann man nach 1—4 Minuten die den beiden Polen nächsten Theile durch grüne Farbe von dem blaugrauen Mittelstück sich abheben sehen; bei fortgesetzter Durchströmung breitet sich die diesen Farbenwechsel bedingende Exosmose der Galle weiter aus; die grünen Polfelder werden allmälig grösser, um dann, bei nicht zu starkem Strome auf gewisser Grösse stehen zu bleiben, so dass das zwischen ihnen gelegene unveränderte Äquatorband eine constante Breite erhält, welche in einem umgekehrten Verhältniss zur Stromstärke steht. Ist die Anordnung sehr stark, so verschmelzen beide Polfelder zuletzt in der Mitte mit einander. Ist umgekehrt der Strom sehr schwach, so bleiben die Polfelder sehr klein, um bei gewisser Schwäche des Stromes überhaupt nicht zu entstehen. Der Strom durchfliesst dann also wieder den Gegenstand, ohne ihn in der beschriebenen Art zu polarisiren. Ist das Wasser ein wenig mit Schwefelsäure, wenn auch nur sehr schwach eingesäuert, so vollzieht sich die ganze Veränderung in wenigen Secunden und die Polfelder werden statt dunkel-, hellgrün. Durchströmt man eine in Wasser durchströmte, bereits polarisirte Gallenblase zum zweiten Male, rechtwinkelig zur früheren Richtung, so bildet sich, aber erst nach längerer Durchströmung als vorher, auf den jetzt polaren Seiten des Äquatorgürtels ein grünes Feld, jedoch bloss in der Mitte des Äquatorbandes aus; die seitlichen Ränder, also die den Polfeldern der ersten Durchströmung anliegende Zone des Äquators, bleibt blaugrau, sie wird also nicht mehr diffusibel durch den Strom. Während Erwärmen einer lebenden Gallenblase auf

52° C., wohl durch Tödtung des Epithels, bewirkt, dass schon nach 4 Minuten die ganze Gallenblase grün ist, waren auch dadurch die letzterwähnten, bei der zweiten Durchströmung unveränderlich gebliebenen Niveauringe nicht mehr für die Galle diffusibel zu machen. Die gleiche Reation gibt die prallgefüllte, unterbundene Gallenblase ganz junger Kaninchen, wenn man sie quer oder schräg zum Strom stellt. Diese Gallenblasen sind länglich (9—11 *mm* lang, 2—3 *mm* dick). Bei Längseinstellung derselben im Strom konnte ich mit meinem Wechselstrom keinen scharf abgegrenzten Äquator mehr hervorbringen, wohl aber in den anderen genannten Einstellungen. Bei schräger Einstellung entsteht das Polfeld jederseits zuerst an der der Elektrode nächsten Stelle des gewölbten Endes der Blase und breitet sich von da aus längs der Seitenkanten sowie nach oben und unten aus, ohne aber das andere Ende der Blase zu erreichen. Daraus ergibt sich, dass an jedem seitlichen Ende bloss ein Polfeld vorhanden ist, und dass der Äquator daselbst eine Stelle einnimmt, welche fast direct gegen eine Elektrode gewendet ist. Die einander parallelen Grenzen der Polfelder entsprechen dabei nicht mehr, wie an der runden Gallenblase und an den runden Eiern des Frosches, den Niveaulinien des umgebenden elektrischen Feldes, sondern sie entsprechen dem oben für die länglichen, aber sonst einfach gestalteten Embryonen Mitgetheilten. Die Gallenblasen von Hühnern und Tauben sind sehr dickwandig; darauf beruht es vielleicht, dass ich auch nach Verkleinerung der Blase durch Abschnüren von Theilen derselben, keine deutlich abgegrenzten Polfelder erhielt, selbst nicht, nachdem ich ihre Wandung durch Einlegen in warmes Wasser geschwächt hatte. (Vergl. Taf. I, Fig. 12 und Erklärung.)

Auch das Froschherz lässt bei derselben Versuchsanordnung eine polar localisirte Reaction erkennen. Die Polabschnitte werden tonisch contrahirt und sind daher blass, die nicht contrahirte rothe Äquatorscheibe lässt annähernd die Richtung von Niveauflächen hervortreten, besonders deutlich, wenn man drei Herzen zugleich in concavem Bogen um eine Elektrode grupirt. Das Herz mag seine Spitze, Basis oder eine Seitenfläche der Elektrode zuwenden, die drei Äquatorscheiben, von denen jede durch die ganze Herzsubstanz durchgeht, bilden zusammen



ziemlich gut die Krümmung der Potentialniveauflächen dieser Stelle des elektrischen Feldes. Doch liegt hier keine morphologische, dauernde, sondern nur eine functionelle polarlocalisirte Veränderung vor, beruhend auf der polaren Muskelerregung im Sinne von Hering, Biedermann und Anderen. Immerhin ist für uns die übereinstimmende Localisation von Interesse, wenngleich diese Localisation zum Theil anders bedingt sich zeigt, indem sie auch auf die Schattenseiten übergreift.

Nach diesen Befunden lag natürlich die Vermuthung nahe, dass vielleicht auch in anderen organischen, lebenden oder todten Gebilden, wenn nicht auch in anorganischen Körpern der elektrische Strom bei geeigneter Spannung und Stärke für die Qualität und Grösse des durchströmten Objectes und für die Grösse der Differenz des Leitungsvermögens zwischen Menstruum und Object eine der beschriebenen entsprechende Polarisation unter Zerlegung des Objectes in zwei Polabschnitte intensiverer Wirkung und einen zwischen ihnen gelegenen Abschnitt geringster Wirkung, eventuell noch unter besonderer Äusserung an den oberflächlichen Grenzlinien der drei Abschnitte hervorbringt. Es ist aber nicht zu erwarten, dass alle lebenden Objecte vermögen, so sichtbar darauf zu reagiren, wie die Froscheier es durch Bildung veränderter Polfelder und Bildung besonders gefärbter Niveaugrenzlinien, respective wirklicher Furchen thun, wie es ferner die jungen Froschembryonen durch das Verhalten der Epithelzellen, sich in sich zu contrahiren und daher den epithelialen Verband zu lösen bekunden, wie sie die Wandung der Gallenblase durch ihre Eigenschaft, im Bereich der Polfelder diffusibel, im Bereiche der Niveaulinien aber impermeabel zu werden erkennen lässt, und wie es das Froschherz durch Contraction im ganzen Bereiche der Polabschnitte thut.

Obschon zu vermuthen ist, dass alle Organe des erwachsenen Frosches und anderer erwachsener Wirbelthiere von den Physiologen dem elektrischen Strom unterworfen worden sind, ohne dass jedoch ein hieher gehöriges Resultat mir bekannt wäre, so veranlasste mich doch der neue Befund an der Gallenblase, diese Prüfung mit meinem Strom und meiner Versuchsanordnung nochmals vorzunehmen. Ich durchströmte daher mit dem Wechselstrom die Milz, Stücke der Leber, der

Haut, der Nerven und das Auge, ohne dass eine sichtbare polare Veränderung auftrat. Um eventuell entstandene unsichtbare Verschiedenheiten nachträglich sichtbar zu machen, legte ich die Organe in die zur Färbung der Gewebe üblichen Farbstofflösungen, indess ohne Erfolg. Auch wenn die Organe schon während der Durchströmung in der Farbstofflösung lagen, war keine polare Färbungsdifferenz bei der blossen Loupenbesichtigung wahrzunehmen. Die mikroskopische Untersuchung der Objecte steht noch aus. Dessgleichen liessen mit Farbstofflösung prall gefüllte abgeschnürte Theile der Harnblase und der Lunge des Frosches nach der Durchströmung keine polar localisirten Veränderungen erkennen.

### III. Abschnitt.

Nachdem in den vorstehenden beiden Mittheilungen einige neue Erscheinungen in der Reihenfolge ihrer Ermittelung vorgeführt worden sind, ist es unsere Aufgabe, ihnen ihren Platz unter den Gruppen bereits bekannter Erscheinungen anzuweisen. Da kann wohl kein Zweifel sein, dass wir es in diesen typisch gestalteten Reactionen der Froscheier und -Embryonen auf den elektrischen Strom mit Veränderungen zu thun haben, die sich trotz mannigfacher neuer, fremder Züge auf's Engste an die Entdeckung W. Kühnes[1] anschliessen, dass die Protisten durch den elektrischen Strom polar erregt und eventuell auf der Polseite zerstört werden.

Reizte Kühne eine Amöbe mit dem Gleichstrom, so wurde der der Anode zugewendete Theil der Amöbe trüb und verwandelte sich in eine wie körniger Sago aussehende Substanz. Der der Kathode zugewendete Theil dagegen zeigte in seinem Innern und an seiner Oberfläche vielfache Blasenbildung. Auch die von Kühne beobachtete, nicht deutlich polare Reaction der Amöbe auf den Inductionsstrom ist für uns von Bedeutung. Wurde eine Amöbe wiederholt mit nicht zu starken Inductionsströmen gereizt, so contrahirte sie sich zu einer bewegungslosen Kugel, welche undurchsichtig und trüb wurde und endlich einen kugelig geronnenen Klumpen darstellte. Bei Reizung mit einem

[1] W. Kühne, Untersuchungen über das Protoplasma und die Contractilität, Leipzig, 1864.



starken Strom platzte das Thier und entleerte seinen Inhalt zum grossen Theil.

Noch bedeutsamer sind für uns die Beobachtungen W. Kühne's an *Actinophrys Eichhornii* (p. 56 u. f.). Auf Einwirkung eines schwachen Inductionsstromes werden bei diesem Protist bloss die gegen die Elektroden gewendeten Fortsätze eingezogen, während die seitlich am Thier entspringenden, rechtwinkelig zum Strom orientirten Fortsätze unverändert bleiben. Auch zerplatzen nur auf den Polseiten des Thieres die Blasen der Rindensubstanz desselben. Wo der Strom eintritt, ist selbst bei minimaler Reizung die Erscheinung ebenso wie da, wo er austritt; und nur diejenigen Randtheile, deren Strahlen rechtwinkelig zur Stromrichtung stehen, bedürfen mächtigerer Reizungen, um in Bewegung zu gerathen (p. 59). Im Gleichstrom wird der der Anode zugewendete Theil des Organismus eingeschmolzen, zerfällt zu einem Brei, während der kathodische Theil (beim Einschleichen in den Strom) unverändert bleibt. Beim raschen Stromschluss, sowie beim Unterbrechen des Stromes fand an diesem Theile Einziehung der Pseudopodien und Platzen einiger Blasen statt. Die zum Strome rechtwinkelig stehenden Strahlen bleiben jedoch auf dem wohlerhaltenen seitlichen Rande des Protist stehen, sofern nicht besonders starke Ströme verwendet werden. Ausser der Einziehung der Pseudopodien, dem Zerplatzen der Blasen führt Kühne auch den Zerfall auf der Anodenseite des Thieres auf Contraction des Protoplasmas zurück.

Auch für Nerven und Muskeln ist die polare Natur der elektrischen Erregung dargethan. Pflüger, v. Bezold, Engelmann, Hering, Biedermann u. A. haben das Gesetz erwiesen, dass die Erregung bei der Schliessung des galvanischen Stromes von der Kathode, bei Öffnung von der Anode ausgeht.

Der in diesen Angaben sich aussprechende Gegensatz zwischen der specifischen Localisation der Schliessungs- und Öffnungserregung an den Polen bei dem erwähnten Protist gegenüber dem Verhalten der Nerven und Muskeln wurde bestätigt durch eine jüngste Arbeit Max Verworrns,[1] welcher

[1] M. Verworrn, Die polare Erregung der Protisten durch den galvanischen Stro[illegible] Archiv f. Physiologie, Bd. 45 u. 46.

Autor an einer ganzen Reihe von Protisten die Angabe Kühne's bestätigte. Doch fand er auch einige Flagellaten und Ciliaten, welche nebst den Bakterien auf der Kathodenseite die Schliessungserregung darbieten. Bei Anwendung des Inductionsstromes beobachtete Verworrn gleich Kühne auf beiden Polseiten einen körnigen Zerfall, während der mittlere Theil des einzelligen Organismus zunächst unverändert blieb.

Meine mitgetheilten Versuche mit dem Gleichstrom zeigten, dass die Froscheier ähnlich Actinosphärium bei geschlossenem Strome zuerst und am stärksten auf der Anodenseite alterirt werden, und dass erst erheblich später eine weniger starke und oft weniger scharf begrenzte Veränderung auf der Kathodenseite stattfindet.

Über die besondere Wirkung des Stromschlusses, respective der Stromunterbrechung habe ich keine Versuche gemacht, was bei der von mir beobachteten Reactionsweise wohl auch schwerer möglich gewesen wäre, immerhin aber durch Ein- und Ausschleichen hätte geschehen können. Meine Versuche sollen nicht die Beispiele über die specielle Localisation der Schliessungs- oder Öffnungsveränderung auf die Kathoden- oder Anodenseite vermehren; sondern der Schwerpunkt derselben liegt in der neuen Art der Reaction eines auch noch nicht als reactionsfähig bekannt gewesenen lebenden Materiales, besonders aber in der scharf umgrenzten, typisch gestalteten Localisation dieser Reaction, welche letztere bei unserem Material so scharf umschrieben, so bestimmt gestaltet auftritt, dass sie unwillkürlich zur eingehenderen Betrachtung und zur Frage nach ihren Ursachen auffordert und vielleicht auch den Physiologen Gelegenheit geben wird, den Ursachen der polaren Natur der elektrischen Erregung etwas näher zu treten.

Es wird zunächst unsere Aufgabe sein, die Ausdehnung des Vorkommens bezüglicher Veränderungen des Weiteren zu ermitteln und zugleich festzustellen, ob etwa noch Variationen der Art und Localisation auftreten, welche uns einen weiteren Blick in das Wesen der Vorgänge zu thun gestatten.

Da jedoch die besprochenen Reactionen embryonaler Protoplasten auf den elektrischen Strom mit denjenigen Vorgängen, auf welchen die mich speciell angehenden normalen Gestal-

tungen der Organismen beruhen, nur in geringer Beziehung zu stehen scheinen, so beabsichtige ich nicht, die neuen Erscheinungen bis in's Letztmögliche zu verfolgen.

Ehe wir weiterschreiten, seien einige Termini erläutert, deren Gebrauch die Darstellung in diesem grösseren Abschnitte verkürzen wird.

Unter den Polen eines durchströmten Gebildes wird jederseits die der Elektrode dieser Seite nächste, also gegen die Elektrode vorspringende Stelle verstanden. Die Polseiten sind die gegen die Elektroden gewendeten Seiten eines Gebildes. Als Polmeridiane werden die über die Oberfläche des betreffenden Gebildes von Pol zu Pol gezogenen Linien minimaler Krümmung benannt. Das Polfeld bezeichnet den Pol und dessen Umgebung, wenn, respective soweit die Theile durch den Strom polar verändert worden sind. Polabschnitt sei der Abschnitt des durchströmten Objectes, der etwa durch eine Fläche minimaler Krümmung abgetrennt wird, welche durch die Grenzlinie oder, wenn sie vorhanden ist, durch die Grenzfurche des Polfeldes hindurch gelegt werden kann. Die beiden Flächen fassen zwischen sich die Äquatorscheibe. Wenn vom Äquator gesprochen wird, so ist immer der von den Polfeldern flankirte mittlere Theil der Oberfläche des durchströmten Gebildes, also genauer der elektrische Äquator gemeint; und unter der Breite des Äquators verstehen wir immer seine Ausdehnung in Richtung des Stromes. Da letzterer bei unserer wagrechten Anordnung der Elektroden zu einander, und bei der wagrechten Stellung unserer Schalen immer in wagrechter Richtung verläuft, so ist der Äquator, soweit er Niveauflächenrichtung des ganzen Feldes hat, immer senkrecht orientirt.

Bei Anwendung des Gleichstroms wird das der Anode zugewendete Polfeld als positives oder anodisches, das der Kathode zugewendete als negatives oder kathodisches Polfeld der Kürze halber bezeichnet, ohne dass damit irgend etwas über die anodische oder kathodische Natur dieser Polfelder angedeutet sein soll. Dasselbe gilt von der Bezeichnung der beiden Polseiten eines Gebildes.

Von dem »elektrischen Äquator« ist zu unterscheiden der Eiäquator, worunter man am Frosch- und Tritonei die, bei

gewöhnlicher Einstellung des Eies wagrechte Grenzzone des oberen, pigmentirten: braunen oder schwarzen, mehr protoplasmatischen und daher specifisch leichteren Eiabschnittes gegen den unteren, hellen, mehr aus den specifisch schwereren Dotterkörnern gebildeten, bald grösseren, bald kleineren Eiabschnitt versteht. Diese beiden, gewöhnlich ungleich grossen Eiabschnitte werden als obere, braune oder dunkle, und untere, helle Hemisphäre bezeichnet. Unter Eiaxe versteht man die gerade Verbindungslinie der Mittelpunkte der Oberflächen beider Hemisphären.

Ferner seien noch einige Termini der ersten Entwicklungsstufen kurz erläutert. Das in eine grössere Zahl von abgerundeten und entsprechend nach aussen sich vorwölbenden Zellen zertheilte Ei führt wegen seiner Ähnlichkeit mit einer Maulbeere den Namen Morula. Es hat in seinem Innern eine kleine Höhle. Ist diese Höhle gross geworden, so heisst das Ei Keimblase s. Blastula; dabei sind zugleich die Zellen so klein, dass man sie mit unbewaffnetem Auge nicht mehr gut erkennt. Das nächste, gleichfalls noch kugelig gestaltete Stadium heisst Bauchlarve s. Gastrula und entsteht unter Bildung einer neuen, mit der Aussenwelt communicirenden Höhle im Innern; die Mündung dieser Höhle heisst der Urmund. Danach wird aussen eine lange Furche am Ei gebildet, die Medullarfurche, deren beide Ränder sich einander nähern, schliesslich vereinigen. Das so aus der inneren Wandung der Furche hervorgegangene Rohr ist das Medullarrohr, die Anlage des Centralnervensystems. Diese Entwickelungsstufe führt bereits den Namen Embryo. Derselbe ist nicht mehr kugelig, sondern länglich und an den Seiten abgeplattet; er besteht schon aus drei Keimblättern, dem äusseren oder Ectoblast, dessen das Medullarrohr bildender Theil als Medullarplatte bezeichnet wird, zweitens dem inneren oder Entoblast, welches die Auskleidung des Darmcanals und seiner Derivate bildet; und zwischen diesen beiden Blättern findet sich das mittlere Keimblatt oder das Mesoderm. Die weiterhin mitgetheilten Versuche an Froscheiern erstrecken sich allein auf den grünen Wasserfrosch *(Rana esculenta)*, der aus dem Etschthal bezogen war, da die zu den Versuchen der früheren Mittheilungen fast aus-



schliesslich verwendeten Eier des braunen Grasfrosches *(Rana fusca)* nicht mehr brauchbar waren.

Für gewöhnlich wurde mit dem Wechselstrom gearbeitet; daher ist immer da, wo einfach von Strom die Rede ist, der Wechselstrom gemeint. Da die Herrichtung der Bunsenschen Batterie natürlich besondere Umstände und Kosten verursachte, so wurden mit dem Gleichstrom nur wenige Versuche gemacht. Erst später gelang es mir, eine Einrichtung zu treffen, um aus dem mir zur steten Verfügung stehenden Wechselstrom einen Gleichstrom zu gewinnen; was eine grosse Bequemlichkeit darstellt. Indess besitzt der Apparat noch Mängel, deren Beseitigung zunächst anzustreben ist. Die Durchströmung fand, wenn nicht anders vermerkt, in runden Glasschalen und in Wasserleitungswasser statt. Das Instrumentarium bestand in Platinelektroden, einem Stromschalter, einem etwas träg reagirenden Federbart-Galvanoskop, welches nur grobe Schätzungen der Stromstärken von $^1/_{10}$ Ampère und darüber gestattete, sodass es bei den grossen Widerständen meiner Objecte meist nicht reagirte, und einem Ampèremeter mit Theilung von 1—12 Ampères. Letztere beiden Instrumente, sowie die Bunsen'schen Elemente verdanke ich der Güte des Herrn Collegen Wassmuth, des interimistischen Vorstandes des k. k. physikalischen Institutes der Universität. Leider erst gegen den Schluss der Untersuchungen liess ich mich herbei, ein Horizontalgalvanometer von Reiniger, Gebbert und Schall in Erlangen, welches von $^1/_{10}$—5 Milliampère getheilt ist, sowie oblonge Glasschalen anzuschaffen, womit dann manche, neuen Aufschluss gewährende Versuche ermöglicht wurden.

An Protisten begonnene Versuche gab ich sofort als unnöthig auf, nachdem ich die obencitirten ausgedehnten Untersuchungen Verworrn's kennen gelernt hatte. Ich theile daher nur einige Versuche an dem gleichfalls von Verworrn geprüften ***Aethalium septicum*** mit, obschon ich von diesem Materiale noch nicht das geeignete Entwickelungsstadium angetroffen hatte, und daher nur einige, zum Theile eigentlich nicht hieher gehörige Beobachtungen an ihm gemacht habe.

Ich fand, dass die aus der Lohe nach dem Regen entnommenen Theile der Lohblüthe sich sehr verschieden gegen den

Wechselstrom verhalten. An Stückchen mit amöboiden Fortsätzen wurde manchmal beim Stromschluss die Rinde jedes freien Fortsatzes gesprengt, und während der Dauer des Stromes fand ein Ausströmen von Inhalt statt, welches mit der Stromunterbrechung cessirte, mit dem neuen Schlusse wieder einsetzte. Bei anderen, anscheinend gleichen Fortsätzen blieb jedoch diese Reaction aus. Bloss einmal trotz vieler Versuche beobachtete ich an zwei solchen Fortsätzen auf der, einer Elektrode frei zugewendeten Seite unmittelbar nach dem Stromschlusse eine Bildung von Kerben und danach von glänzenden Körnern von 3·5 μ Grösse an dieser Stelle der 35—70 μ messenden Fortsätze eines Klumpens von 0·4 *mm* Durchmesser. Später trat blasige Entartung dieser Fortsätze ein. Die Protoplasmakörnchen mancher Fortsätze werden während des Durchströmens stärker sichtbar, anscheinend durch Aufhören eines nach der Durchströmung vorhandenen minimalen Zitterns der Substanz. Ähnlich gibt W. Kühne (l. c. p. 31) an, dass bei der Durchströmung der Amöben mit dem Inductionsstrome die Körnchenbewegung in denselben aufhört.

Nicht selten findet man durch dunkle Körner schwach bräunlich gefärbte Protoplasmakugeln von 84—100 μ, die sich während der Durchströmung durch zwei parallele Furchen einschnüren, so dass ein der unten mitgetheilten Anfangsreaction der Fischeier sehr ähnliches Bild entsteht; jedoch kommen bei *Aethalium* diese Bildungen auch ohne Durchströmung häufig vor.

Von Evertebraten prüfte ich nur das Verhalten der *Hydra fusca* an einigen Exemplaren, welche ich der Güte des Herrn Collegen von Lendenfeld verdanke. Sie reagirten gleichfalls deutlich polar. An den direct bestrahlten Polseiten fand Contraction der Zellen unter Entleerung ihres Inhaltes statt; ein Vorgang, dessen allmäliges, von beiden Polen ausgehendes räumliches Weiterschreiten am Thiere bei wiederholten momentanen Stromschliessungen deutlich verfolgt werden konnte. Die Zellen der Äquatorgegend blieben längere Zeit unversehrt. In den Polfeldern fand zuerst eine Schichtensonderung statt, welche genauere Untersuchung verdient.



Frosch.

Zu den Amphibien zurückkehrend, sei zunächst als Fortsetzung der Ausgangsbestrebungen der vorliegenden Untersuchung über einige Versuche zur Ermittelung eventueller Einwirkung des Wechselstromes auf die Besamungsrichtung des Eies, sowie auf die Copulationsrichtung des Eikernes und Samenkernes berichtet, wobei zugleich auch eine für unsere zweite Aufgabe wichtige Beobachtung gemacht wurde.

Um nicht etwa einen Einfluss des Wechselstromes bloss auf die Bewegung der Samenkörper innerhalb der Gallerthülle der Froscheier festzustellen, da das zuerst an der schwarzen Eirinde ankommende Samenthierchen das Froschei befruchtet, sondern um den Einfluss des Stromes auf die Besamung des Eies zu ermitteln, wurden Eier des grünen Frosches erst zehn Minuten nach der Begiessung mit Samen (also zu einer Zeit, da die Samenkörper die Gallerthülle schon bald durchdrungen haben und an das Ei selber gelangen) mit dem, durch Einschaltung der 81 *cm* langen, mit $^1/_4$procentiger Kochsalzlösung gefüllten Röhre geschwächten Strom in constanter Richtung durchströmt. Es konnte sich dabei herausstellen, dass etwa die Samenkörper leichter an den Polen oder an dem elektrischen Äquator eintreten, was daran zu erkennen gewesen sein würde, dass die später auftretende erste Theilungsebene des Eies durch diese Stelle hindurch ginge; denn ich habe früher experimentell nachgewiesen,[1] dass bei zwanglos gehaltenen Froscheiern die erste Theilungsebene (welche zugleich das Ei halbirt und senkrecht steht) durch die Eintrittsstelle des Samenkörpers in das Ei hindurch geht. Die Durchströmung wurde fortgesetzt, bis die Eier sich nach 32 Minuten mit den hellgelben Hemisphären nach unten gedreht hatten, also bis zum ersten äusseren Zeichen der erfolgten Befruchtung. Als nach $2^1/_4$ Stunden die erste Theilung eintrat, standen jedoch die Theilungsebenen der Eier ohne jede constante Richtung zu den Stromlinien.

---

[1] W. Roux, Beiträge zur Entwickelungsmechanik des Embryo, Nr. 4. Die Bestimmung der Medianebene des Froschembryo durch die Copulation des Eikernes und des Spermakernes. Arch. f. mikroskop. Anatomie, Bd. 29, 1887.

Unmittelbar nach der Stromunterbrechung in dieser Schale wurde mit demselben Strom eine andere Schale durchströmt, deren Eier sich soeben gedreht hatten. Es geschah, um zu prüfen, ob die Stromrichtung auf die Richtung der nun folgenden Vereinigung des Samenkernes und des Eikernes wirke, welche Vereinigungsrichtung, wie ich loco cit. gezeigt habe, gleichfalls die Richtung der ersten Furche zu beeinflussen vermag. Nach 2¼ Stunden lang fortgesetzter Durchströmung trat die erste Theilung ein; aber die Richtungen dieser Theilungen liessen wieder keine Beziehungen zu den Stromrichtungen erkennen. Da ich in Abschnitt I, S. 37 dargethan habe, dass der Wechselstrom nach stattgehabter Copulation dieser Kerne nicht richtend auf die erste Theilung des Furchungskernes, sowie auf die des Zellleibes der Eier zu wirken vermag, so hätte eine jetzt hervorgetretene Constanz in der Stellung dieser ersten Theilungsrichtung zur Stromrichtung eine Einwirkung des Stromes auf die Copulationsrichtung erschliessen lassen.

Während dieser langdauernden Durchströmung hatten bloss die den Elektroden nächsten Eier Polfelder, und zwar bloss von sehr geringem Umfange gebildet. Es erhellt also, dass die anderen, ferner stehenden Eier mit der stärksten noch ertragenen Stromdichte behandelt worden waren. Da damit aber keine richtende Wirkung auf die Besamungsrichtung und auf die Copulationsrichtung erzielt worden ist, so geht hervor, dass der Wechselstrom eine richtende Wirkung auf diese Vorgänge überhaupt nicht auszuüben vermag; und da die Durchströmung auf die Periode der Theilung des durch die Copulation gebildeten Furchungskernes und des Zellleibes ausgedehnt worden war, so ist zugleich auch die Unwirksamkeit des Wechselstromes auf die Richtung dieser Vorgänge auf's Neue bestätigt worden.

Die mit Polfeldern versehenen Eier zeigten zugleich ein interessantes Verhalten ihres Äquators. Dieser fast die ganze Eioberfläche einnehmende Äquator war hell geworden und in der Richtung von Polmeridianen braun gestreift, siehe Fig. 4. Die so veränderten Eier hatten die erste Furche nicht gebildet.

Die daran sich anreihenden Eier in der Mitte des Stromfeldes hatten bloss punktförmige Polfelder gebildet und besassen im Äquator die erste Furche, welche wieder, wie schon im ersten Abschnitte einmal beobachtet und mitgetheilt ist, in der Mehrzahl der Fälle (an 20 von 30 Eiern) die Polfelder direct verband. Bei den übrigen Eiern aber, welche keine äussere Veränderung durch den Strom erkennen liessen, standen die ersten Furchen in beliebigen Richtungen durcheinander.

Die früheren Mittheilungen über Froscheier bezogen sich fast ausschliesslich auf den braunen Grasfrosch, die nachfolgenden dagegen ausschliesslich auf den grünen Wasserfrosch, *Rana esculenta*. Diese Froscheier sind mir von früher her als die weit empfindlicheren bekannt; und dementsprechend traten auch unter den vorliegenden Verhältnissen einige Reactionen stärker auf. Ausserdem gestattet die hellbraune Färbung eine genauere Beobachtung der Veränderungen der oberen Hemisphäre, als sie bei den schwarzen Eiern der anderen Species möglich war. Drittens wurde jetzt, nachdem in den früheren Beiträgen die Hauptzüge des Bildes der Veränderungen festgestellt waren, die Aufmerksamkeit mehr den Einzelheiten zugewendet und dadurch eine principiell wichtige Erweiterung unserer Kenntniss der bezüglichen Reactionen gewonnen.

Auch für die Eierstockseier von *Rana esculenta* bestätigte sich, was ich früher von denen der *Rana fusca* angegeben habe; nämlich, dass der Äquator um so grösser ist, je kleiner die Eier sind. Während z. B. ein Ei von 1·7 *mm* Durchmesser bei 10 Minuten langer Durchströmung einen Äquator von bloss 0·16 *mm*, also von 9% hat, ist ceteris paribus der Äquator eines Eies von 0·37 *mm*, 0·24 *mm*, also 64% breit. Dies verschiedene Verhalten rein protoplasmatischer und andererseits dotterkörnerhaltiger Eier entspricht der an reifen Eiern gemachten Beobachtung, dass der Äquator im Bereiche der oberen braunen Hemisphäre deutlich breiter ist, als im unteren, vorzugsweise aus Nahrungsdotter bestehenden Theile, sowie dass bei abnormer Stellung des Eies mit der braunen Hemisphäre statt nach oben, seitlich gegen eine Elektrode hin, das braune Polfeld viel kleiner wird als das helle. An den noch durchs[illegible], also noch nicht nahrungsdotterhaltigen

Eiern bis herab zu einem Durchmesser von z. B. 0·29 *mm* sind die, letzteren Falles bloss 0·04 *mm* breiten, Polfelder durch Trübung des Protoplasmas und scharfe, ebene, parallele Abgrenzung der Trübung gegen den 0·21 *mm* breiten Äquator vollkommen deutlich. An noch kleineren Eiern (die kleinsten messen 0·12 *mm*) konnte ich auch mit Zeiss' Objectiv A keine Polarisation erkennen. Jedoch auch grössere Eier, welche so trocken lagen, dass sie nicht von ein wenig Gewebesaft umgeben waren, liessen gleichfalls keine Reaction erkennen.

Veränderungen der ungetheilten reifen Eier von *R. esculenta*: Nur bei kurzdauernder Durchströmung ist im Bereiche der braunen Hemisphäre der Äquator breiter und nimmt bis zum Beginne der unteren hellgelben Hemisphäre stetig an Breite ab, um auf dieser letzteren dann gleich schmal zu bleiben, s. Fig. 1. Bei längerem Durchströmen dagegen wird er oben schmaler, oft so schmal, dass bloss eine Furche übrig bleibt. Diese nachträgliche Veränderung ist bei *Rana esculenta* durch die Überwölbung der Polabschnitte über den Äquator und durch das Aufsteigen aus ihnen ausgetretener Substanz bedingt. Auf der unteren Hemisphäre sind oft ganz deutliche weisse Niveaulinien oder schon Niveaufurchen vorhanden, ehe die Polfelder selber merklich weisser geworden sind; die Niveaulinien sind also Stellen erster stärkster Veränderung. Der Äquator ist auf der unteren Hemisphäre oft weisser als die schwach gelblich gebliebenen Polfelder. Auch oben wird der Äquator oft heller durch Wegwanderung des braunen Pigmentes von den Rändern, so dass es wieder bloss in der Mitte des Äquators noch als ein brauner Streif vorhanden ist, während unten der anfangs noch in der Mitte des Äquators verbliebene gelbliche Streifen bald unter zunehmender Verschmälerung verschwindet.

Bei sehr schwachem Strom dagegen bilden die ungetheilten Eier nur ein oder mehrere Extraovattröpfchen an den beiden Polen des Eies. Sind mehrere Extraovate entstanden, so liegen sie manchmal in einer wagrechten Linie, nahe am Eiäquator, manchmal auch in einer senkrechten Linie, manchmal in unregelmässiger Anordnung um den Pol; ein Verhalten, welches also auf verschiedene örtliche Disposition



der Eier zur Bildung der Extraovate, respective zur Durchbrechung der Eirinde hinweist.

Über die Dauer dieser Reactionsfähigkeit wurden noch einige Beobachtungen gemacht.

Vier Tage lang in Wasser gestandene, unbefruchtete, schon hochgradig zersetzte vacuolisirte Eier, bei welchen schon Öl sich ausgeschieden und oben angesammelt hatte, bildeten noch schöne Niveauringe, innerhalb deren die Eirinde auch aufplatzte und Eiinhalt austreten liess. Diese noch reagirenden Eier hatten aber noch den schwach gelblichen und schwach durchscheinenden Ton der Eirinde; während bloss drei Tage alte, auf Eis gestandene gleichfalls unbefruchtete Eier, die ihren gelblichen transparenten Ton verloren hatten und daher oben opakbraun oder grauweiss, unten opak weisslich waren, nicht mehr reagirten; dasselbe war der Fall bei vollkommen unverfärbten, aber durch Carboldämpfe vergifteten Eiern. An oben zersetzten und daselbst nicht mehr deutlich reagirenden Eiern kommt es vor, dass sich auf der unteren Hemisphäre noch deutliche Niveaufurchen bilden; die Reaction ist also ein localer, nicht ein vom ganzen Ei vermittelter Vorgang.

Die Polfeldergrenzen verlieren ihre den Niveauflächen des umgebenden homogenen elektrischen Feldes entsprechende Richtung, wenn die runde Gestalt der Eier erheblich alterirt wird. Sind z. B. die Eier während der Durchströmung zwischen parallele ebene Glasplatten gepresst und dadurch abgeplattet, so ist der Äquator zwar an den Rändern noch parallel contourirt, an den abgeplatteten Flächen dagegen stark, fast zu einer runden Scheibe verbreitert, und die Polfelder sind demnach etwa viertelmondförmig (s. Fig. 14). Werden die Eier in enge Glasröhren aspirirt und dadurch mannigfach deformirt, so erhalten keilförmig gestaltete, etwas schief zur Röhre stehende Eier beim Durchströmen einen keilförmigen Äquator; ovale schiefstehende Eier bilden einen stark schief zur Hauptrichtung des Stromes stehenden, aber noch parallel contourirten Äquator.

Bei der Beurtheilung dieses neuen Verhaltens ist jedoch daran zu denken, dass zwei Componenten zugleich geändert worden sind, ausser der Gestalt des Eies auch die Gestalt

des sie umgebenden elektrischen Feldes. Wir werden später die besonderen Wirkungen jeder dieser beiden Componenten getrennt zu beurtheilen Gelegenheit nehmen.

Zwischen parallele ebene Glasplatten gepresste Gastrulae können, trotz gleich grosser Abplattung als an den eben erwähnten Eiern, gleichwohl noch einen parallel, geradlinig contourirten Äquator bilden; wobei man sich wohl daran zu erinnern hat, dass die Gastrulae gewöhnlich eine dicker gequollene Gallerthülle besitzen als die noch ungetheilten Eier. Doch kommt an solchen Gastrulae auch die erwähnte centrale Verbreiterung des Äquators vor, stark ausgesprochen jedoch bloss, wenn die Gastrula beim Pressen aufgeplatzt ist und danach ihre beiden durch Pressung entstandenen Flächen eingesunken sind, wie die Seiten eines rothen Blutkörperchens.

Die Extraovate ungetheilter oder erst einige Mal getheilter, angestochener oder gepresster Eier sind immer nackt, das heisst nicht mit der typischen elastischen Eirinde überzogen. Trotz aller Sorgfalt in der Beobachtung ist es mir nicht gelungen, eine Bildung von Polfeldern an dieser frisch ausgetretenen Eisubstanz wahrzunehmen. An Extraovaten gepresster Gastrulae dagegen konnte ich wiederholt sehen, dass sie ein Polfeld oder bei geeigneter Lage zwei durch einen unveränderten Äquator getrennte, gleich denen der Gastrula selber grau verfärbte Polfelder bildeten. Das Extraovat steht in diesen Fällen mit der Gastrula noch im Zusammenhang und bildet nur dann zwei Polfelder und einen eigenen Äquator, welcher stets mit dem der Gastrula zusammenhängt, wenn das Extraovat seitlich vom Stammtheil, also in denselben Niveauflächen mit ihm gelegen ist. Ist dagegen das Extraovat, vom Stammtheil aus gerechnet, schief zur Stromrichtung gelegen oder gar einer Elektrode zugewendet, so bildet es bloss ein einziges, dem des Stammtheiles zugehöriges Polfeld. Das Gemeinsame aller, sichtbare Polfelder bildenden Extraovate aber ist, dass sie noch einen Epithelüberzug von der Gastrula besitzen; und nur soweit dieser vorhanden ist, findet erkennbare Reaction statt. Dies scheint anzudeuten, dass nackte Extraovate desshalb nicht reagiren, weil ihnen ein reactionsfähiger Überzug fehlt. Indess habe ich an Eiern, welche in enge Glasröhren aspirirt und dabei aufgeplatzt waren unter Ent-

leerung des grössten Theiles ihres Inhaltes, trotz des Vorhandenseins der längsgefalteten Eirinde am mittleren Theile, welche jede Veränderung gut hätte wahrnehmen lassen, beim Durchströmen keine polaren Veränderungen beobachten können.

Einmal hatte ich ein seltenes, theoretisch besonders wichtiges Verhalten zu beobachten Gelegenheit. Unter den Eiern eines Weibchens fanden sich zwei Eier, welche durch eine gemeinsame äussere Gallerthülle mit einander vereinigt waren, der Art, dass sie gegen einander abgeplattet und nur durch eine Gallertlage von ein Drittel des Eidurchmessers von einander getrennt waren. Siehe Fig. 5. Ich durchströmte dieselben, um das Specifische dieses Falles möglichst zu verwerthen, in Richtung ihrer Verbindungslinie und erhielt an jedem Ei ein grosses, je die halbe Eioberfläche einnehmendes, äusseres und ein kleineres, dem des anderen Eies zugewendetes, inneres Polfeld; letztere beiden nahmen ausser der Abplattungsfläche nur noch einen schmalen Saum der angrenzenden, gewölbten Fläche ein. Beide Polfelder jedes Eies waren durch einen parallel contourirten Äquator von einander getrennt. Derselbe Frosch bot noch zwei mit einander, aber weniger nahe, durch ihre Gallerthüllen vereinigte Eier dar, so dass dieselben sich nicht an einander abplatteten. Siehe Fig. 6. Beim Durchströmen auch dieser in der Verbindungsrichtung entstanden wieder zwei äussere grössere, und zwei gegen einander gewendete, kleinere Polfelder; doch waren hier, bei grösserem Abstande der beiden Eier, die Breitenunterschiede der inneren und äusseren Polfelder nicht so erheblich als bei den ersteren einander näheren Eiern.

Gehen wir nun zu dem eigenthümlichen Verhalten der ein- oder mehrfach getheilten Eier über.

Bei genauerer Betrachtung und Erwägung der in der ersten Mittheilung schon kurz erwähnten Reactionen in mehrere Zellen getheilter Eier, erkannte ich, dass darin eine Specialpolarisation der einzelnen Zellen sich ausspricht. (Siehe Fig. 7—11.)

Ich nahm daher Gelegenheit, dieses fundamentale Verhalten des Weiteren kennen zu lernen.

An dem in zwei und mehr Zellen getheilten Ei, ebenso wie an der Morula und noch an der schon in kleine Zellen zerlegten

Blastula beobachtete ich, dass jede Zelle der Eioberfläche für sich polarisirt wird; dies derart, dass die bloss an den Polseiten des Eies liegenden Zellen je ein von aussen sichtbares Polfeld erhalten, welches dem Pole dieser Seite des Eies zugewendet ist, während der Äquator den distal vom Pol gelegenen Theil der freien Oberfläche der Zelle einnimmt. Die Polfelder neben einander liegender Zellen formiren die auf Seite 35 erwähnten concentrischen Ringe um den Pol, welche Ringe aber durch die unregelmässige Lagerung der Zellen sich aus lauter Bruchstücken zusammensetzen. Die im Polmittelpunkte gelegene Zelle, hat ihr Polfeld in der Mitte der Zelle, ihren Äquator ringsum und unterscheidet sich damit von den anderen Zellen. Die Zellen, welche in der Mitte zwischen beiden Polen, also am elektrischen Äquator des Eies liegen oder den Äquator von aussen her noch erreichen (siehe Fig. 35 und 36) und zugleich, wie es nach den ersten Theilungen und noch bei der Morula der Fall ist, so stark sich verwölben, dass sie von beiden Elektroden aus, durch direct aus dem Elektrolyten stammende Stromfäden, unter keiner oder nur geringer Ablenkung derselben von ihrer Bahn im Elektrolyten getroffen werden können, bilden bei genügend starkem Strom gegen jede Elektrode hin ein Polfeld aus, zwischen welchen beiden der Zelläquator gelegen ist. Dies geht so weit, dass auch neben der äquatorialen Mittelebene, z. B. auf der linken Hälfte des Eies, also gegen die linke Elektrode liegende Zellen, wenn die rechts neben ihnen liegenden Zellen gerade eine Lücke lassen, durch welche also Stromfäden von der rechten Elektrode die erstere Zelle treffen können, diese Zelle dann ausser ihrem grossen linken, noch ein deutliches, wenn auch entsprechend kleineres, rechtes Polfeld ausbildet. Aber auch anders gelagerte, zweite, kleine Zellpolfelder, welche offenbar eine etwas andere genetische Bedeutung haben, kommen vor (siehe Fig. 8 und 10): An erst in zwei, vier oder acht Zellen getheilten Eiern sieht man bei so kräftiger äusserer Rundung dieser Zellen, dass zwischen ihnen gut geöffnete Furchen entstehen, an der Begrenzung der annähernd oder ganz quer zum Strom orientirten Furchen der Äquatorgegend, sowohl in der Tiefe derselben wie auch gegen ihre Öffnung hin aufsteigend, die typische Polfeldveränderung an den die Furche begrenzenden Zellwänden. Manchmal schien



die Veränderung bloss an den mehr oberflächlichen Theilen der Furchenwandung vorhanden zu sein und in der Tiefe zu fehlen; was indess sehr schwer zu sehen ist. Im Gegensatz zu dieser Polfeldbildung in der Tiefe von quer zum Strom orientirten Furchen steht ein gleichfalls bei Durchströmung in Wasser beobachtetes Ausbleiben der Veränderung an ganz gleich gerichteten, aber mehr auf der Polseite des Eies gelegenen Furchen. Es war deutlich zu erkennen, dass das Polfeld sich bloss auf den direct von den Elektroden aus bestrahlten Theil der Zelloberfläche ausdehnte und nicht auf die Wandungen der hinter dieser Zelle liegenden Furche übergriff. Um dieses auffällige Verhalten zu verstehen, werden noch weitere Beobachtungen über die speciellen Bedingungen seines Vorkommens zu machen sein. Nach anderer Richtung in einem Gegensatz zu der in der Ausbildung von Polfeldern sich bekundenden Wirkung der directen Bestrahlung der Zelloberfläche steht die Thatsache, dass an dem schon in kleine Zellen zerlegten Ei nicht die ganze, den Stromfäden entgegenstehende Fläche der Zelle, sondern immer bloss der polwärts gelegene Theil dieser Fläche verändert wird, während der distal davon liegende Theil, der immer noch unter einem mehr dem rechten sich nähernden Winkel gegen die Stromfäden des umgebenden Feldes gerichtet ist, als ein Theil des Polfeldes der nächst distalen Zellen, unverändert bleibt und so den Zelläquator darstellt.

Die Niveaulinien der einzelnen Zellen platzen bei weiter fortgesetzter Durchströmung rasch auf und stellen so die weissen Linien dar, die ich in der ersten Mittheilung noch auf aufgeplatzte Furchen zwischen den Zellen bezog. Diese Täuschung ward dadurch hervorgerufen, dass sich die Zellpolfelder wie die Polfelder des ganzen, ungetheilten Eies gegen ihren Äquator etwas erheben und so durch eine Furche abgrenzen. Dabei ändert sich auch etwas die Gestalt der Zellen und Polfelder durch Abplattung der Zellen und durch Schluss der Furchen zwischen letzteren, so dass man in diesem Stadium sehr leicht die Polfelder zur polwärts, statt zur distal vom Eipol gelegenen Zelle rechnet; diese Täuschung ist oft eine so vollkommene, dass nur die genaue Verfolgung des ganzen Processes von seinem Beginn an vor derselben bewahren kann.

Die Zellpolfelder werden im Bereiche der oberen, braunen Hemisphäre des Eies von *Rana esculenta* graubraun, im Bereiche der gelblichen, unteren Hemisphäre weisslich. Die Grösse dieser Polfelder nahm vom Eipol gegen den elektrischen Äquator des ganzen Eies ab. Die Polfeldbildung beginnt bei mittelstarkem Strom am elektrischen Pol des Eies und breitet sich von da aus ausserordentlich rasch auf die distal gelegenen Zellen und weiterhin langsamer auf jeder einzelnen Zelle in distaler Richtung aus.

Ist das Ei noch nicht feingetheilt, so bekommt, wie erwähnt, jede Zelle des ganzen Gebildes ihr Polfeld und ihren Äquator. Ein eigentlicher elektrischer Gesammtäquator des Eies besteht dabei also nicht, er umfasst bloss die von beiden Polseiten gegen einander stehenden Zelläquatoren der Zellen dieser Gegend; dem entsprechend ist er auch nicht durch eine fortlaufende Linie jederseits contourirt, sondern je nach der Lage der ihn bildenden Zellenäquatoren bald etwas breiter, bald etwas schmaler. Bei der weiter fortgeschrittenen Zertheilung in die kleineren und weniger vorspringenden Zellen der älteren Blastula und der Gastrula dagegen bleibt ein Gürtel, von den Polen am weitesten abgelegener Zellen deutlich unpolarisirt; und wir erhalten damit einen Gesammtäquator, der aber bei genauem Zusehen wieder ungleich breit ist, da er durch Specialpolfelder der anstossenden Zellen begrenzt wird; je kleiner diese Zellen sind, um so weniger treten natürlich diese Ungleichheiten hervor An älteren Gastrulae bleibt auch bei stärkster Anordnung meines Stromes immer ein Eiäquator von wenigstens $^1/_{11}$ Eidurchmesser oder 3—4 Zellen Breite ohne äusserlich sichtbare Polfelder der Zellen. Zugleich waren an alten Gastrulae die Zellen der Polseiten anscheinend auf ihrer ganzen freien Oberfläche hellgrau verändert.

Die durch den Strom ausgelösten Veränderungen des Eies setzen sich noch eine Zeit lang nach der Einwirkung des Stromes fort. Wenn man nach bloss 2—3 Secunden dauernder Einwirkung eines Stromes von geeigneter Stärke auf ein noch ungetheiltes oder schon mehrfach getheiltes Ei unterbrochen hat, kommt es sogar vor, dass zur Zeit der Unterbrechung noch keine Veränderung am Ei zu sehen ist, sondern dass die Veränderung erst danach beginnt. Wurde unterbrochen, als schon die Pol-

feldbildung einsetzte, so kann man beobachten, dass erst nach der Stromunterbrechung die Veränderung, etwas polwärts vom Rande des Gesammtpolfeldes, so heftig wird, dass daselbst an der oberen Eihälfte unter starkem Aufplatzen und entsprechender Entleerung der Zellen dieser Zone eine durchgehende Niveaufurche entsteht. Wurde dagegen längere Zeit, 20″—40″ durchströmt, so entsteht diese Niveaufurche in grösserem Abstande vom Pol. Bei Unterbrechung des Stromes localisirt sie sich an ihrem jeweiligen Ort. Bei erneuter Durchströmung kann sie nach der dadurch bedingten Ausbreitung der Polfeldbildung gegen den Äquator gleichfalls avanciren; oder es entsteht ohne Verschwinden der ersten durch Stromunterbrechung localisirten Niveaufurche, bei erneutem Durchströmen äquatorwärts jederseits eine neue, alsdann weniger tiefe Furche, oder bloss ein pigmentirter Ring. (N. B. nur im Bereiche der oberen, braunen Hemisphäre wird die Veränderung so intensiv; es entsteht also jederseits bloss ein Halbring.)

Wartet man einige Minuten nach einer kurzen, 10″—20″ dauernden kräftigen Durchströmung einer Morula oder jungen Blastula, so sieht man die Zellen sich meist stark abplatten und die früher offenen Furchen zwischen ihnen sich entsprechend schliessen. Durchströmt man dieses so zur Kugel abgeplattete Gebilde nochmals, so entstehen jetzt unter polarer Veränderung der bisherigen Zelläquatoren auf den Polseiten des Eies, wie an einem ungetheilten Ei zwei grosse einheitliche General-Polfelder, und zwischen ihnen bleibt ein einheitlicher, durch durchgehende parallele ungebrochene Contouren begrenzter schmaler Äquator, dessen Ränder einander näher liegen, als die erwähnten früheren durch starkes Aufplatzen entstandenen beiden Furchen. Bei der Morula liegt natürlich im Bereich dieses Generaläquators ein Theil der oben erwähnten kleinen Zellpolfelder; diese aber werden jetzt undeutlich oder von den Zellen abgestossen. Manchmal ist der so nachträglich entstandene Generaläquator in seinen Grenzlinien doch nicht ganz ungebrochen und nicht ganz parallel contourirt, und bei einem erst in 4 Zellen getheilten Ei ist er schmäler als der frühere Specialäquator einer einzigen Zelle, siehe Fig. 11 nebst der Figurenerklärung.

Natürlich entsteht auch bei ununterbrochen fortgesetzter Durchströmung mit der Zeit dasselbe Bild; auch hiebei platten sich die Zellen allmählig ab, und die Specialpolfelder der einzelnen Zellen werden allmählig grösser bis zum Verschwinden des Zelläquators an den im Bereich der Generalpolfelder gelegenen Zellen.

Wenn auch die Rundung der Furchungszellen für die Bildung der kleinen zweiten Polfelder von Bedeutung erscheint, indem dadurch Gelegenheit zur Bestrahlung von der zweiten Seite her gegeben wird, so kann die Rundung doch nicht als die Ursache der Specialpolarisation der einzelnen, die Morula und Blastula zusammensetzenden Zellen angesehen werden; denn dieselbe Einzelpolarisation findet auch an der hellen, unteren Hemisphäre statt, wo die Zellen nur durch minimale Furchen geschieden sind, und mit ihrer freien Oberfläche im Niveau der Gesammtkrümmung des Eies liegen. Auch tritt im Bereich der oberen Hemisphäre die Specialpolarisation der Zellen auf, wenn man durch Abkühlung im Eisschrank die Lebensenergie der Zellen vorübergehend derart herabgedrückt hat, dass sich die oberen Zellen gleichfalls abgeplattet haben.

Von Eiern ferner, welche ohne auf Eis gestanden zu haben, also aus innerer Ursache die durch die dritte, vierte oder fünfte Theilung gebildeten Furchungszellen von selber wieder abgeplattet hatten, bildete ein Theil beim Durchströmen rasch zwei allgemeine Polfelder und zwei durchgehende Niveaulinien für das ganze Ei, indem die im ersten Momente entstandenen kleinen Specialpolfelder der einzelnen Zellen sich sofort über die ganze Aussenfläche der betreffenden Zellen ausdehnten; dies Verhalten ist wohl zugleich ein Beweis, dass nicht die, die Zellen im Innern des Eies trennenden Zellmembranen oder die Kittsubstanz zwischen ihnen die Ursache der elektrischen Sonderung sind. Da zudem einige dieser abgeplatteten Eier ihre Zellpolfelder behielten, so folgt daraus wiederum, dass einerseits nicht die Abplattung an sich bei den anderen Eiern die Ursache der totalen Veränderung der Zellen durch den Strom war, ebenso wie auch, dass die vorspringende Wölbung der normalen Zellen nicht die Ursache der Specialpolfelderbildung ist.

Um die Richtigkeit dieser letzteren Anschauung des Weiteren darzuthun, suchte ich das Ei schwach zu vergiften, und so in seiner Lebensenergie zuschwächen, womöglich ohne die Gestalt der Zellen zu verändern: Wenn man Eier mit wohlgerundeten Zellen durch kurz dauerndes Einlegen in $^1/_{20}$ gesättigte Carbolsäurelösung schwach vergiftet, so behalten sie ihre runde Zellgestalt, gleichwohl aber dehnen sich bei der Durchströmung die im ersten Momente entstandenen Specialpolfelder sofort weiter über die ganze direct bestrahlte Zelloberfläche aus, und es entsteht so ganz rasch jederseits ein einheitliches, aber im Bereiche der oberen Hemisphäre aus gerundet vorspringenden Zellen bestehendes Polfeld; und zwischen beiden liegt der von zwei durchgehenden, parallelen Grenzlinien begrenzte General-Äquator. Die Polfelder greifen sogar etwas über die Zellkanten gegen die Furchen hin über.

Diese Beobachtungen beweisen wohl, dass die Specialpolarisation der einzelnen, die Morula und Blastula zusammensetzenden Furchungszellen an eine mit der Vitalität derselben schwindende Eigenschaft geknüpft ist. Über die Natur dieser Eigenschaft werden wir unten etwas Weiteres erfahren.

Ein wenig längere Zeit mit der Carbollösung behandelte Eier reagiren nicht mehr auf den Strom, entwickeln sich aber auch nicht weiter und erhalten sich viele Tage lang unverändert; während lebende, aber sich nicht weiter entwickelnde Eier sich in wenigen Tagen zersetzen.

Auch abnormer Weise schon vor der Zeit der ersten Eitheilung (vielleicht durch das Eindringen mehrerer Samenthierchen) an ihrer oberen Hälfte in viele Stücke zerschnürte Eier bildeten beim Durchströmen Specialpolfelder an den einzelnen, durch Furchen von der Umgebung abgesonderten Stücken des Zellleibes. Einige Eier aber entwickelten trotz dieser kugeligen Gliederung wieder sofort die allgemeinen Polfelder.

Gastrulae und junge Embryonen von *R. esculenta* ergeben bei genügend starkem Strom grau verfärbte Polfelder mit scharfem, deutlichen Grenzcontour, der einen schmalen unverfärbten Äquator einschliesst. Auch dem Ausschlüpfen nahe, sowie erst vor Kurzem ausgeschlüpfte Embryonen, welche beide schon

ein geschlossenes Medullarrohr haben, bilden scharf gegen den unveränderten Äquator begrenzte Polfelder; nur muss man, um sie deutlich zu sehen, nach 3—4 Minuten dauernder Durchströmung noch eine halbe bis eine Stunde warten. Die Polfelder sind je nach der complicirteren oder einfacheren Gestalt der Embryonen und nach der Stellung derselben zur Stromrichtung sehr verschieden gestaltet, und der Äquator ist im ersten Falle nicht selten zickzackartig gebrochen und zeigt dabei in manchen Stellungen zur Stromrichtung wieder, wie bei *R. fusca*, eine Neigung zu Parallelismus seiner Contouren, obgleich bei anderen Stellungen starke Abweichungen davon vorkommen. Auch treten stellenweise oder ringsum wieder (vergl. S. 47) zwei Äquatorbänder auf, welche durch ein drittes, an die schmalen centralen Polfelder des zwei- bis vierfach getheilten Eies (Fig. 8 und 9) erinnerndes Polfeld von einander getrennt sind. Die Richtung des Äquators entspricht gleichfalls wieder nicht mehr der Fortsetzung der Niveauflächen des umgebenden homogenen Mediums, vergl. S. 47; doch ist wohl selbstverständlich, dass die Ränder des Äquators äquipotentiale Linien des Embryo darstellen.

Wir wissen noch nicht, ob, respective wie weit diesen äusseren Veränderungen der Embryonen innere entsprechen, wenn schon an durchscheinenden Gebilden, wie den kleinen Eierstockseiern des Frosches, sowie an dem Froschherzen und anderen später zu erwähnenden Organen die inneren Theile des Polabschnittes, bei Besichtigung auch ohne vorausgegangene Mikrotomirung verändert zu sein scheinen. Aus dem Verhalten der Embryonen geht aber deutlich hervor, dass sich die Gesammtreaction eines Embryo nicht aus der Veränderung der in Richtung der Stromfäden des homogen gedachten elektrischen Feldes liegenden, einzelnen, etwa für sich selbst veränderten Substanzfäden integrirt, sondern dass jeder einzelne Embryo, wie auch nach den Beobachtungen an *Rana fusca* jedes abgeschnittene, für sich im Menstruum liegende, lebende Stück eines solchen, als Ganzes beeinflusst wird. Denn die Reaction erfolgt in einer Weise, dass die in den Richtungen der Stromlinien des homogenen Mediums gelegenen Substanzfäden des Embryo sehr verschieden, z. B. an beiden Enden oder bloss an einem Ende oder gar

nicht verändert werden würden. Schon desshalb ist nicht anzunehmen, dass die juxta- und intraembryonalen Stromfadenstücke in ihren Richtungen denen eines homogenen Feldes derselben Stelle entsprechen, worüber unten Weiteres ermittelt werden wird.

Selbst über vier Wochen alte Kaulquappen von *Rana fusca* liessen noch Spuren von unserer Polarisation erkennen. Wenn man eine solche Quappe von 10 *mm*. Rumpf- und 18 *mm*. Schwanzlänge der Länge nach, eine andere dagegen in Querrichtung etwa 16 Minuten durchströmt hat, so löst sich nach 1 bis 2 Stunden an ersterer das Epithel am Kopf und Schwanz, an letzterer an rechter und linker Seite beim Bepinseln ab, während es im Bereiche der Mittelstücke, also des Äquators noch fest haftet.

Um die feineren Vorgänge der Polfeldbildung an Embryonen zu studiren, wurden Froschlarvenschwänze in dorsiventraler Richtung unter gleichzeitiger mikroskopischer Beobachtung mit Zeiss' Objectiv C und D 15 Minuten lang durchströmt. Doch waren die Larven leider schon erheblich älter, als diejenigen, welche noch scharf umgrenzte Polfelder ergaben. Die vielfach verästelten Pigmentzellen zogen sich auf ihre Hauptbalken zusammen; viele peripheren Äste wurden dabei isolirt und contrahirten sich zur Kugel. Während in den nicht durchströmten Epithelzellen des Probeembryo der Kern kaum zu sehen war, bekamen während und nach der Durchströmung die Kerne je eine dicke glänzende Membran, und im Innern entstanden viele glänzende Fäden. Dann verloren die Kerne ihre Grenzen und an Stelle der glänzenden Fäden entstanden grössere und kleinere glänzende Körner; die grösseren Körner verschwanden darauf, die kleineren Körner vertheilten sich in der Kernhöhle. Die Zellen fielen vom Schwanze ab, behielten dabei aber ihre eckige Gestalt; dieser Zellabfall fand etwa $^3/_4$ Stunden nach dem Beginn der Durchströmung an der Stelle stärkster Stromwirkung statt. *Framboisia minor*, d. h. Rundung der einzelnen Epithelzellen unter Lösung des Verbandes mit den Nachbarepithelien trat in diesem vorgeschrittenen Stadium der Entwicklung nur an einzelnen Stellen schwächerer Stromwirkung und erst nach $1-1^1/_4$ Stunden auf. Um diese Zeit ist in vielen Epithelzellen der Kern ganz geschwunden. Zu bemerken ist, dass auch an einem zum Vergleiche abgeschnittenen, nicht durchströmten

Schwanze einer gleichalterigen Quappe die Kerne später dicke Membranen gebildet hatten, dass an manchen Stellen zwischen den Zellen über Nacht viel Intercellularsubstanz abgeschieden wurde, und dass auch an diesen Zellen die Kerne nicht mehr erkennbar waren. Diese nicht polaren structurellen Reactionen embryonaler Zellen auf den elektrischen Strom und ohne solchen, bloss nach der Abtrennung vom Körper werden von mir an geeigneteren Objecten genauer ermittelt und danach einer eingehenderen Mittheilung unterzogen werden.

Der Einfluss der Wärme auf die Polarisationsfähigkeit der Eier von ***Rana esculenta*** entspricht wesentlich dem bereits vom braunen Frosch Mitgetheilten. Noch ungefurchte Eier reagiren nach kurzem Einlegen in Wasser von 39°, 40°—45°C. noch stärker und rascher als nicht erwärmte; Abkühlung durch Eis verzögert und schwächt die Reaction auf den Strom. Durch 3 Minuten langes Erwärmen der noch ungefurchten Eier in Wasser von 47—48° C. wird die Reaction träge, die Polfelder werden nur wenig verfärbt und etwas kleiner als sonst, der Äquator wird also entsprechend breiter, und die Niveaufurchen sind bloss wie leicht eingeritzt. Nach ebenso langer Erwärmung in Wasser von 48—49° bleibt die Reaction auf den Strom aus. Dasselbe geschieht auch schon nach 5 Minuten langem Einlegen der Eier in Wasser von 46° C.

Morulae welche durch 2 Minuten langes Einlegen in Wasser von 40, 46 oder sogar 48° C. erwärmt worden sind, reagiren sehr rasch, bilden sofort die Specialpolfelder, und an der Grenze derselben treten an den oberen Zellen kleine Tropfen Dotters durch die Eirinde. Nach $2^1/_4$ Minuten langem Liegen in Wasser von 49° C. wachsen beim Durchströmen die Specialpolfelder sofort über die ganze Aussenfläche der Zelle aus, und es entstehen die beiden Generalpolfelder mit den beiden durchgehenden Niveaulinien als Grenzen. Etwas polwärts von diesen Linien war die Veränderung, die Verfärbung am stärksten, nahm dann polwärts etwas ab, um am Pole selber wieder stärker zu sein. $2^1/_2$ Minuten in Wasser von 49° C. verbliebene Eier behalten normale Gestalt und Farbe, reagiren aber nicht mehr.

Befruchtete, mehrere Tage alte Eier, welche durch Carbolsäuredämpfe schwach vergiftet worden waren, und

sich desshalb nicht entwickelt hatten, zeigten nach der Behandlung mit einem starken Strom einen ebenso schmalen Äquator, als normale Eier; aber die Polfelder waren nur wenig verfärbt, hatten keine Extraovate gebildet, und an Stelle der Niveaufurchen waren bloss pigmentirte Niveaulinien entstanden. Dieselbe Abschwächung der Reaction bei normaler Ausdehnung derselben findet auch an frisch mit Carbolsäure vergifteten, noch ungefurchten Eiern statt; und an beiden Arten von Eiern vollzog sich nach der Durchströmung allmälig eine erhebliche Verbreiterung und Aufhellung des Äquators. Nachdem solche Eier 12 Tage gestanden hatten, war der Äquator stark gewölbt und die Rinde des Äquators besser erhalten als die Rinde im Bereiche der Polfelder, welche oben zersetzt und macerirt war.

Mit Hilfe des oben erwähnten Federbart-Galvanoskopes prüfte ich die im Abschnitt II ausgesprochene Vermuthung, dass die beobachtete Polarisation unter Freibleiben eines Äquators vielleicht zum Theil auf einem besseren Leitungsvermögen des salzreichen Eies als das der Medien, innerhalb deren die Polarisation gelang, beruhe. Obgleich mit diesem trägen und nicht mit einer Scala ausgestatteten Instrument nur grobe Schätzungen möglich waren, und ich keine unpolarisirbaren Elektroden zugerüstet, sondern nur die Platinelektroden angewandt hatte, schien doch als sicher sich zu ergeben, dass frisch bereitetes Ragout fin von zur Ablösung reifen Eierstockseiern, sowie von jungen Embryonen noch nicht einmal so gut leitet, als halbprocentige Kochsalzlösung. Da wir nun in fünfprocentiger und in concentrirter Kochsalzlösung, sowie in zweiprocentiger Schwefelsäure die Polfeldbildung haben vor sich gehen sehen, so hat sich obige Vermuthung anscheinend nicht bestätigt. Doch ist daran zu denken, dass nicht die Eier selber in diesen Lösungen lagen, sondern bloss ihre Gallerthüllen, und dass innerhalb der 1—1·5*mm* dicken, mit Wasser getränkten, und daher wohl schlechter als das Ei leitenden Hülle die Stromfäden noch eine erhebliche Umordnung erfahren konnten; und dass vor der Durchströmung nicht in Wasser, sondern bloss in einprocentiger Kochsalzlösung gelegene Eier nur schwach reagirten, wobei aber zugleich die Möglichkeit einer schädigenden Neben-

wirkung vorliegt, weil in vierprocentiger Salzlösung gelegene Eier auch nach dem längeren Liegen in Wasser nicht mehr reagirten. Neue Versuche müssen also mit halbprocentiger Kochsalzlösung durchgeführt werden. Leider lässt sich, was im einen Frühjahr versäumt ist, bei diesen, an die Laichperiode gebundenen Versuchen erst im nächsten Frühjahre nachholen, welches ich aber anderen Versuchen zu widmen gedenke.

Werden Eier in einen Ring von 2·0 *mm* dickem Bleidraht oder in eine aus solchem Bleidraht gebildete und rechtwinkelig zum Strom gestellte Gabel gelegt, so bilden sie beim Durchströmen nur kleine, bloss schwach höckerige, wenig scharf begrenzte Polfelder, wenn das Wasser den Draht überschwemmt; steht das Wasser nicht so hoch, so bilden die Eier keine Polfelder. Wird dagegen an der Gabel das Verbindungsstück durchschnitten, so bilden die zwischen den Drähten liegenden Eier bei transversaler Stellung der Drähte fast ebenso grosse und durch Niveaufurchen begrenzte Polfelder, als frei im Elektrolyten liegende Eier. In einer längs des Stromes liegenden, nicht überschwemmten, engen Metallgabel bildeten bloss die beiden ersten der Öffnung der Gabel folgenden Eier Polfelder.

Diese Ergebnisse sind unmittelbar verständlich, ebenso wie die folgenden mit Einlegung von nicht überschwemmten Glasbälkchen in das elektrolytische Feld: Von Eiern, welche zwischen zwei einander nahen, rechtwinkelig zum Strom orientirten Glasbälkchen liegen, bilden bloss die den Enden der Glasbälkchen nächstliegenden die Polfelder, und zwar kleinere, weniger veränderte als die freien Eier. An den Eiern in der Mitte dagegen entstehen keine Polfelder. Bildet man aus den Glasbälkchen einen spitzen Winkel, so kann man gleichfalls nach der Grösse der Polfelder an den eingelagerten Eiern die Abschwächung des Stromes an den betreffenden Stellen, sowie aus der Richtung der Äquatorränder die abgelenkte Richtung der Stromfäden erkennen. Wird bloss eine Glasleiste rechtwinkelig zu den Kraftlinien in das Stromfeld gelegt, so bilden wiederum die ihr anliegenden Eier zwei Polfelder, aber diejenigen an der Mitte der Leiste entwickeln solche nur von geringerer Ausdehnung und geringerem Grade der Veränderung, als die an den Enden gelegenen.

Bringt man zwischen die Eier Quecksilberkügelchen, so nähern sich die Kügelchen, wie auch sonst beim Durchströmen einander, verschmelzen, und die der so entstandenen Quecksilbermasse zufällig anliegenden Eier bilden unregelmässige, die nicht vom Quecksilber berührten aber nur kleine Polfelder.

In Dielectricis, wie geschmolzene Carbolsäure, Olivenöl eingebettete Froscheier reagirten nicht, auch bei grösster Nähe der Elektroden, so dass also eine Wirkung statischer Induction nicht erkennbar war; ebenso wie auch, nach dem in Abschnitt I Mitgetheilten, an den im Solenoid liegenden Eiern keine Wirkung einer dynamischen Induction zu bemerken war. Wurden dieselben Eier unmittelbar darauf in Wasser durchströmt, so reagirten sie.

Zerreibt man fast zur Ablösung reife Eierstockseier in halbprocentiger Kochsalzlösung, und durchströmt von der Masse einzelne Tropfen im Wasser, so ist keine Veränderung, also auch keine Polarisation erkennbar. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Masse, um sie zu formen, mit eingedickter Lösung von Gummi arabicum versetzt hat.

Auch auf die Eier von *Rana esculenta* wandte ich den Gleichstrom an und erhielt ausser der Bestätigung der am braunen Frosch gewonnenen Befunde noch einige neue Resultate durch Ausdehnung der Versuche auf andere Entwicklungsstufen.

Noch durchscheinende Eierstockseier bilden ein weisslich trübes, anodisches und ein helles, wässerig durchscheinendes kathodisches Polfeld; letzteres wird allmälig etwas länglich und kann schliesslich aufplatzen, so dass sich der Eiinhalt in die umgebende Flüssigkeit entleert. Oft sieht man durch das trübe anodische Polfeld das grosse, klar gebliebene Keimbläschen schon bei Loupenbetrachtung durchscheinen. An gleichen Eiern, welche aber nicht von etwas Wasser oder Gewebesaft umspült waren, konnte ich (N. B. bei Aufsetzung der Elektroden auf ein Stück des Eierstockes, und bei Anwendung von bloss 8 Bunsen) gleich wie beim Wechselstrom keine deutliche Veränderung wahrnehmen. Ebenso bilden dotterkörnerhaltige, grössere Eierstockseier bei Anwesenheit von Flüssigkeit deutliche Polfelder, zuerst ein scharf begrenztes

rauh werdendes, anodisches, darauf ein weniger deutliches, aber an, der Kathode nahen Eiern aufplatzendes kathodisches Polfeld. Die bekannte kataphorische Wirkung des Gleichstromes auf der Kathodenseite ist also hier eine sehr starke.

Unbefruchtete, reife Eier von *Rana esculenta* bilden gleichfalls zunächst ein grosses, leicht graubraun verfärbtes positives, darauf ein kleineres, aber in der Nähe der Kathode an Grösse zunehmendes negatives Polfeld.

Befruchtete Eier zeigten wesentlich dasselbe Verhalten; an ihnen beobachtete ich im Bereiche der Polfelder an der oberen Hemisphäre einen Durchtritt feinen, weissen Dotters durch die ganze Fläche der betreffenden Eirinde nach aussen, wodurch also die graue Verfärbung des Polfeldes zum Theil bedingt ist. An durch Eis gekühlten Eiern entstand erst zwei Minuten nach dem Auftreten des anodischen Feldes auf der kathodischen Eihälfte eine braun pigmentirte Niveaulinie, oder bei anderen Eiern ein anfangs kleines, dann fast zur Grösse des positiven anwachsendes wenig verfärbtes Polfeld. Die positive Eihälfte behält ihre Wölbung, die negative wird wieder in Richtung des Stromes etwas verlängert und gefaltet.

Bei geringem Elektrodenabstand, also bei starker Anordnung, breitet sich die anodische Polfeldbildung nicht erkennbar successive vom elektrischen Pol des Eies aus, sondern tritt anscheinend gleichzeitig in einem grossen Polfelde auf; und die Veränderung ist sogleich in der Nähe der Niveaulinie am stärksten, so dass z. B. an der Morula in der Nähe der Niveaulinie die Zellen ganz weiss oder ganz aufgerissen sind, während am Pole ihre braune Farbe nur schwach grau verfärbt ist.

Bei schwachem Strom entsteht auf der negativen Seite des Eies überhaupt kein Polfeld. Bei starker Anordnung nimmt die Grösse der Polfelder deutlich in der Nähe der Elektroden trotz gleichen Querschnittes der Strombahn zu, und die unmittelbar neben der Kathode stehenden Eier werden in ihrer dieser zugewendeten Hälfte geradezu zerrissen; während die neben der Anode befindlichen Eier stark veränderte Polfelder von der typischen Form des positiven Polfeldes bekommen.

Wird bloss kurze Zeit (30 Secunden) durchströmt und darauf die Stromrichtung umgekehrt, so erhält man beider-

seits Veränderungen von der Beschaffenheit eines positiven Polfeldes, und das Ei bietet das Aussehen eines mit dem Wechselstrom behandelten Eies dar. Wird erst später die Stromrichtung gewechselt, wenn schon die negative Niveaulinie vorhanden war, so kann man bei geeigneter Dauer der zweiten umgekehrten Durchströmung Eier mit jederseits zwei Niveaulinien erhalten, von denen die beiden vom Äquator entfernteren den Kathoden entsprechen; ein Bild, welches ich auch einige Male bei besonderer Anordnung unter Anwendung des Wechselstromes erhalten habe.

In der ersten oder zweiten Furchung begriffene, ebenso wie schon bis zur Morulastufe weiter getheilte Eier von *Rana esculenta* bildeten innerhalb 20—30 Secunden vom positiven Pole des Eies aus sich ausbreitende Polfelder an den einzelnen Zellen, aber bloss an den Zellen der Anodenseite des Eies. Das Zellpolfeld liegt wieder polwärts, der Zelläquator distal davon. Springt von der kathodischen Eihälfte eine (also dem Äquator nahe) Zelle so stark vor, dass sie noch von der Anode aus durch die Flüssigkeit hindurch direct bestrahlt werden kann, dann bildet diese Zelle gleichfalls ein entsprechendes, kleines, positives Polfeld.

Auch Gastrulae mit halboffenem Urmund wurden durchströmt; sie bildeten zunächst ein leicht grau verfärbtes positives, dann ein ebenso beschaffenes negatives Generalpolfeld.

Herzen von *Rana esculenta*, welchen wie früher bei Anwendung des Wechselstromes, um das Blut in der Herzwandung zu stauen und so den Äquator durch Dehnung sichtbarer zu machen, mit einem durch den sinus transversus pericardii ohne jede Verletzung der Vorhofsganglien hindurchgeführten Faden distal vom Ursprung des bulbus arteriosus die beiden Arterien unterbunden waren, und welche danach so rasch in Zusammenhang mit den Vorhöfen herausgeschnitten worden waren, dass der Ventrikel wohl bluthaltig, aber nicht prall gefüllt war, bildeten bei der Durchströmung mit dem Gleichstrom nach einer oder einigen Contractionen zunächst ein von dem anodischen Pol des Herzens ausgehendes, stetig wachsendes, bis über die Hälfte des Herzens einnehmendes blasses Feld tonischer Contraction; darauf entstand auf die

gleiche Weise auch auf Seite der Kathode ein kleinerer Abschnitt tonischer Contraction; und schliesslich war zwischen den blassen Feldern bloss noch eine rothe bluthaltige Scheibe, welche entsprechend weiter gegen die Kathode zu gelagert war und die Hauptrichtung einer Niveaufläche hatte. Sind die Vorhöfe gegen die Anode gewendet, so beginnt der Tonus an ihnen und den Arterien, und die Äquatorscheibe steht schliesslich etwa in der Mitte des Gesammtherzens, also nahe der Basis des Ventrikels, wobei wohl die Begünstigung des kathodischen Feldes durch die Herzspitze von Bedeutung ist, ebenso wie bei Wendung der Herzspitze gegen die Anode die rothe Äquatorscheibe ganz an die Basis, an die Grenze des Ventrikels verlegt wird. Der Versuch gelingt auch, zumal mit dem Wechselstrom gut, ohne künstliche Blutstauung durch Unterbindung, besonders in starker Kochsalzlösung; selbst in fünf- oder zehnprocentiger Kochsalzlösung wurden noch contrahirte Polfelder gebildet, statt eines contrahirten Äquators, den man nach dem besseren Leitungsvermögen dieser Elektrolyten vielleicht erwartet hätte.

Schwerer als beim Wechselstrom gelingt es mit dem Gleichstrom, dieselbe Reaction ein zweites Mal in anderer oder in derselben Richtung als beim ersten Male hervorzubringen. Immerhin ist nicht zu zweifeln, dass in beiden Fällen beim Herzen keine in ihrer Natur der der Eier und Embryonen vergleichbare, morphologische Reaction, sondern bloss eine polar localisirte Contraction, also eine functionelle Reaction, vorliegt. Mit dem Wechselstrom kann man dreimal polare Contraction an demselben Herzen veranlassen, ohne dass eine sichtbare b l e i b e n d e Veränderung eintritt, wie es bei den Eiern und Embryonen und der Gallenblase schon bei der ersten Reaction der Fall ist; bei diesen letzteren schwindet keine einmal sichtbar gewordene Veränderung wieder. An dem Herzschlauch junger Embryonen werden wir auch noch bleibende, morphologische Polarisation, aber vielleicht nicht unbedingt deletärer Natur kennen lernen.

Werden G a l l e n b l a s e n des Wasserfrosches mit sehr schwachem W e c h s e l s t r o m durchströmt, so behalten die grünen Polfelder ihre geringe Grösse bald constant (13 Minuten

lang geprüft); darauf rechtwinkelig durchströmt, bekommt der vorherige Äquator eben so grosse Polfelder, die constant bleiben; aber nach Verstärkung der Anordnung wachsen sie und können den Äquator ganz zum Verschwinden bringen. Am Polfeld sind bei schwachem Strom zu unterscheiden ein dem Pol sich anschliessender Theil mit grünlich gelbem, körnigem opaken Beschlag, und distal daran grenzend eine bloss blau durchscheinend gewordene Zone neben dem trüb graublau gebliebenen Äquator. Mit obigem Gleichstrom behandelt, bilden mitten zwischen den Elektroden liegende Gallenblasen sehr rasch gegen die positive Elektrode ein grosses, fast die halbe Blase einnehmendes, gegen die negative Elektrode nur ein ganz kleines grünes Polfeld. Die seitlich im Stromfeld stehenden Blasen zeigten nur das positive Polfeld. Bei darauf in umgekehrter Richtung erfolgender, 6 Minuten langer Durchströmung bildeten dieselben Blasen auf der früher negativen, jetzt positiven Seite gleichwohl kein Polfeld; auch war danach durch erneute Durchströmung in der ersten Richtung keine weitere Vergrösserung der bei der ersten Durchströmung erhaltenen Polfelder zu erzielen.

In fünf- oder zehnprocentiger, ja in concentrirter Kochsalzlösung durchströmte Gallenblasen bildeten grüne Polfelder statt eines etwa erwarteten grünen Äquators. Selbst in so gut leitender Flüssigkeit wie verdünnte Schwefelsäure wurden zuerst die Polabschnitte verfärbt.

### Triton.

Ein zu unseren Versuchen sehr geeignetes Material stellen ferner die Eier, Morulae und Embryonen des *Triton alpestris* dar. Die an den beiden Froschspecies gemachten Beobachtungen wurden daran in allen wesentlichen Punkten bestätigt. Zugleich bot dieses Material Gelegenheit, unsere Kenntnisse zu erweitern, da die Eihüllen hier leicht zu entfernen sind und das nackte Ei während der Durchströmung mikroskopisch (mit Zeiss-Objectiv A bis C) beobachtet werden kann; ferner auch, weil die Empfindlichkeit des Materiales eine sehr grosse ist. Ich theile auch die kleinen besonderen, zum Theil sehr wechselnden Züge mit; denn wenn schliesslich aus den beobachteten

Erscheinungen die wirklichen Vorgänge der Reaction und deren ursächliche Vermittlung abgeleitet werden sollen, womit aber erst nach der Mikrotomirung und der ihr folgenden inneren Besichtigung der Objecte begonnen werden kann, so sind uns die feinen Züge unerlässlich nöthig, ja viel wichtiger als das stets vieldeutige, constantere Geschehen erster Ordnung; denn die Vorgänge zweiter Ordnung und die unter ihnen vorkommenden Variationen sind es, die uns das Wesen eines Geschehens verrathen.

Die Tritoneier stellen sich, wie die des Frosches, mit der pigmentirten hellbraunen Hemisphäre nach oben, mit der hellgelben Hemisphäre nach unten ein; sie sind manchmal in der wagrechten Richtung etwas länglich gestaltet.

Werden ungefurchte Tritoneier mit sehr geschwächtem Strom bloss eine Secunde durchströmt, so bekommen sie erst hinterher ein Polfeld, welches aber nur sehr klein ist; bei 2 Secunden langer Durchströmung kann das danach entstehende Polfeld schon 90° einnehmen, ist aber bloss schwach grau verfärbt und durch eine seichte Niveaufurche umgrenzt; während nach 5 Secunden langer Durchströmung das Polfeld fast nicht grösser, aber viel intensiver verändert ist. Doch sah ich auch bei ganz derselben Anordnung nach bloss 1 Secunde dauernder Durchströmung am Pole einige kleine, punktförmige Extraovate entstehen, und nach einer Durchströmung von bloss einer halben Secunde eine sehr schwache Verfärbung in einer Ausdehnung von fast 90° auftreten. Die Reactionen gleich alter Eier bei ganz gleichen äusseren Bedingungen sind also sehr verschieden.

Tage lang auf Eis gestandene, noch kalte ungefurchte Eier reagiren auch bei relativ langdauernder Durchströmung wieder sehr schwach, bilden braune Niveaulinien, wenig verfärbte Polfelder; nach $2^1/_4$ Minuten langer Durchströmung ist jedoch der Äquator bloss noch etwa $^1/_6$ Eidurchmesser breit, um schliesslich nach 8 Minuten langer Stromdauer bei einer Breite von $^1/_{10}$ Durchmesser stehen zu bleiben und etwas zu verblassen. Auf eine rechtwinkelig zur ersten folgende zweite Durchströmung reagirte alsdann der Äquator nicht mehr. Ein ähnliches Erlöschen der Reactionsfähigkeit sah ich nach sehr

langer Durchströmung auch an schon getheilten Eiern, z. B. an den in der zweiten Furchung begriffenen Eiern, darin sich aussprechen, dass der nach Zerstörung der Specialäquatoren der Zellen entstandene Generaläquator nicht continuirlich gerichtet, sondern oben bajonetteförmig geknickt war und es auch bei fortgesetzter Durchströmung blieb.

Bei geringer Verstärkung der Anordnung vergrössern und vermehren sich die Extraovate; auch treten an zahlreichen Stellen der Eirinde kleine Tröpfchen des Eiinhaltes wie durch Poren aus und confluiren nach und nach zu einer einheitlichen Masse, zu einer Polkappe, die entsprechend der Farbe der Extraovate anfangs oben braun, unten weiss ist. Allmälig steigen die weisseren Massen von unten auf und vermengen sich oben mit der braunen Masse.

In der Nähe der Elektroden stehende ungetheilte Eier bilden manchmal im Bereich der hellbraunen, oberen Eihälfte am Äquator Pigmentstreifen, welche annähernd die Richtung von Polmeridianen haben.

Vor dem Beginn der Niveaufurchenbildung entstehen an ungefurchten Eiern manchmal in der elastischen Eirinde im Bereich des Äquators dicht gestellte, einander parallele, quer zur künftigen Furche orientirte feine Falten, ähnlich den Falten, wie sie sonst bei Entstehung der ersten Theilungsfurche in der Rinde, aber in etwas anderen Richtungen, auftreten. Diese Falten machen hier wie dort den Eindruck von Dehnungsfalten. Die Bildung der Niveaufurchen beginnt mit einer Einschnürung an der Niveaulinie, und darauf erhebt sich oben am Ei der anliegende Rand der Polfelder. Vielleicht ist der Beginn dieser beiden Vorgänge als die Ursache der Fältelung der Eirinde an diesen Stellen aufzufassen. Die Überwölbung des Polfeldes über den entsprechend einsinkenden Äquator ist beim ungefurchten Tritonei noch stärker als bei *Rana esculenta* und kann bei starkem Strom $^1/_6$ Eidurchmesser erreichen (siehe Fig. 13).

Bei dreimaliger kurzdauernder Durchströmung derselben Eier sah ich jedesmal die Bildung einer Niveaufurche, welche letztere während der nächsten Durchströmung sich mehr oder weniger abglich und durch zungenförmige, in ihrer Farbe ver-

änderte Sprossen des wachsenden Polfeldes überschritten wurde. Die so allmälig auf $^1/_6$ Eidurchmesser verringerte Breite des Äquators wurde dann während 5 Minuten anhaltender weiterer Durchströmung beibehalten, wonach sich der Äquator wieder im Ganzen etwas grau verfärbte, und darauf bei erneuter Durchströmung in zur ersten rechtwinkeliger Richtung keine Polfelder mehr bildete, sondern bloss noch etwas grauer wurde.

An einem ungetheilten Ei verfolgte ich genauer die am Äquator vor sich gehenden Pigmentwanderungen, siehe Fig. 3. Von der Niveaulinie aus bildeten sich im braunen Äquator der oberen Hemisphäre weisse, regelmässig neben einander liegende pigmentlose Felder, die sich äquatorwärts abrundeten und von einander durch stehengebliebene braune, in dem Pigment des Äquators auslaufende Streifen getrennt waren, so dass die braune Äquatorrinde also gegen das Polfeld hin Arcaden bildete; diejenigen Arkaden, welche am wagrechten Eiäquator lagen, waren etwas aufwärts gerichtet, während die oberen annähernd Polmeridianrichtung hatten. Mit der Zeit wurden die Arcaden höher, danach schwanden die trennenden braunen Säulen, und damit war am braunen Äquator die helle seitliche Grenzlinie entstanden, neben welcher nach aussen die oft dunkelbraun pigmentirte Niveaulinie als Vorläufer der Niveaufurchenbildung gelegen ist.

An unbefruchteten Eiern, welche schon so alt waren, dass sie gelitten hatten, blieben die Durchtritte von Eiinhalt durch die Eirinde aus; die Polfelder überwölbten auch nicht den Äquator, welcher oben im Bereiche der braunen Hemisphäre weiss wurde und sogar bei 10—20 Minuten lang dauerndem Durchströmen seine in der ersten Minute gewonnene Grösse behielt.

Einige ungefurchte Eier waren derart zersetzt, dass oben statt der Eirinde ein runde Hohlräume einschliessendes Netzwerk von Balken sich fand. Gleichwohl bildeten diese Eier Polfelder, Niveaufurchen, einen convexen Äquator, alles dies, obgleich oben, also an der Stelle der intensivsten Veränderungen die zusammenhängende typische Eirinde fehlte.

Die getheilten Eier angehend, so bildeten diese die Specialpolfelder der einzelnen Zellen nach den für das

Froschei angegebenen Regeln und behielten damit auch an vielen Zellen den, unter einem scheinbar sehr wirksamen Winkel zu den Stromfäden stehenden Zelläquator. An Eiern, welche erst in vier oder acht Zellen zerlegt sind, reicht jede Zelle noch bis zur Eimitte; da nun die Specialäquatoren der Zellen alle distal vom Pol, also gegen die rechtwinkelig zur Stromrichtung stehende Mittelebene des Eies gerichtet sind, so formiren alle Specialäquatoren der Zellen wieder den zusammenhängenden, scheinbar einheitlichen Äquator, der aber durch die gebrochene, nicht in continuirlich gleicher Richtung durchgehende Begrenzung bekundet, dass er nicht ein wirklicher Generaläquator ist. Diese Auffassung bestätigt sich aufs Neue nach weiterer Theilung des Eies, wo dann Zellen vorhanden sind, die durch andere von der Mitte getrennt sind, indem diese Zellen ihren eigenen, von dem der mittleren Zellen durch die Polfelder dieser getrennten Äquator erhalten. Dieses Verhalten bleibt bei lebensfrischen Morulae, ja Blastulae mit gerundeten Zellen auch noch auf einer Stufe der Zellzerkleinerung von dem Maasse bestehen, dass drei oder vier Zellen die Breite des eben erwähnten Gesammtäquators jüngerer, erst in vier oder acht Zellen zerlegter Eier einnehmen, wobei gleichwohl aber jede einzelne dieser kleinen Zellen für sich polarisirt ist; nur die der mittelsten Niveaufläche des Eies anliegenden Zellen berühren noch mit ihren Äquatoren einander und formiren so wiederum ein scheinbar einheitliches, aber jetzt nur sehr schmales Äquatorband. Diese Einheitlichkeit ist jedoch erst bei schon fein getheilten Blastulae wirklich vorhanden; denn wenn die Theilung noch nicht so weit vorgeschritten ist, erhält, wie beim Froschei, ein Theil der diesen Äquator bildenden Zellen jederseits ein Polfeld, nämlich diejenigen Zellen, welche durch ihr Vorspringen und zufolge der Gunst der Nachbarschaft von beiden Seiten her durch direct aus dem Elektrolyten kommende Stromfäden getroffen werden können. Bei sehr schwachem Strome sah ich nach längerer Durchströmung an Blastulae, dass die beiden mittelsten Zellreihen, die oben den scheinbar einheitlichen Äquator darstellten, jede ihr Rindenpigment fast ganz in dem polwärts gelegenen Ende der Zelle anhäuften, und dass die Zellen selber fast

zum doppelten ihrer vorherigen Grösse in der Stromrichtung verlängert wurden.

Werden Tritoneier nach der vierten und fünften Theilung mit $^1/_{20}$ gesättigter Carbolsäurelösung vergiftet und durchströmt, so bilden sie, wie die entsprechend behandelten Froscheier, bei vollkommener Erhaltung der Zellrundung, zunächst die Specialpolfelder der Zellen; diese Einzelfelder vergrössern sich aber sofort auf den Polseiten des Eies über die ganze Aussenfläche der Zelle zur Bildung der beiden Generalpolfelder des Eies, während gleiche, nicht vergiftete Eier ihre zuerst gebildeten Specialpolfelder mehrere Minuten lang in constanter Grösse behalten, sie aber in verstärktem Maasse verändern und Zellniveaufurchen entstehen lassen, um erst später auf einmal zur Bildung der Generalpolfelder überzugehen.

Mit Zeiss' Objectiv A konnte ich an einer in kleine Zellen getheilten Blastula Folgendes beim Durchströmen erkennen. Zuerst entsteht an den seitlichen braunen Zellen im Bereiche des Zellpolfeldes eine ganz feine weisse Granulirung, wie durch Dottersubstanz, die durch die Rinde getreten ist; jede Zelle bildet ihre braune Niveaulinie; danach erfolgt Aufplatzen der Zellrinde längs der Niveaulinie und massiger Austritt von Zellinhalt, in welchem man oft eine helle, wohl dem Kern entsprechende Stelle sieht. Es erfolgt also hier dasselbe im Kleinen, was ich an den ersten Furchungskugeln und am ganzen ungetheilten Frosch- und Tritonei gesehen hatte. Die Specialpolfelder der Zellen waren im vorliegenden Falle am Pole am grössten und nahmen gegen den elektrischen Äquator des Eies allmälig an Grösse ab. Die Zelle in der Mitte des Polfeldes hatte statt einer Anhäufung des Pigmentes in einer Niveaulinie einen grossen, braunen, runden Fleck in der Mitte der Aussenfläche der Zelle, der zugleich das Polfeld darstellte und von einem helleren Saume, dem Zelläquator, rings umgeben war.

Die Verfärbung der Polfelder ist also deutlich mit dem Durchtritte von weissem Zellinhalt durch die Zellrinde verbunden; zugleich findet eine Pigmentanhäufung an der Niveaulinie statt; darauf erfolgt Aufplatzen der Zellen und Entleerung von viel Zellinhalt **als** Extracellulat.



Auch an einer noch älteren Entwickelungsstufe, an einer dem Schlusse nahen Gastrula, welche umgekehrt, d. h. mit dem Urmunde nach oben gewendet lag, konnte ich deutlich sehen, dass noch jede einzelne Zelle ein Polfeld bildete, welches gegen den Pol gewendet war.

Im feineren Verhalten schon vielfach getheilter Eier, bieten sich jedoch wieder, wie beim ungetheilten Ei, nach Stromstärke, Stromdauer und offenbar auch in hohem Maasse nach der Individualität der Eier mannigfache theilweise entgegengesetzte Variationen dar, die jetzt dargestellt werden sollen. Die Versuche sind jedoch noch nicht zahlreich genug, um uns zu gestatten, diese Verschiedenheiten vollkommen nach den drei genannten Momenten zu sondern.

An der grob und fein getheilten Morula, sowie auch an der Blastula sah ich wiederholt deutlich, dass in einem bestimmten Stadium der Durchströmung die Zellpolfelder in einem gewissen grösseren Abstande vom Pole und in einem kleineren von der Niveaulinie am grössten sind, und dass das der Bildung der Specialpolfelder (selbst nach sofortiger Unterbrechung des Stromes) nachfolgende Aufplatzen der Zellen längs der Niveaulinien am stärksten erfolgt in einer Zone des Eies etwa um $^1/_4$—$^1/_5$ Polfeldradius weit polwärts vom Äquatorrande; das Aufplatzen ist an dieser Stelle so stark, dass die daselbst befindlichen Zellen ganz verschwinden und die jederseits angrenzende Zellreihe auch noch sehr stark verändert wird. Die polwärts, sowie die gegen den Äquatorrand hin von dieser Zone des Aufplatzens gelegenen Zellen sind dann weniger intensiv verändert, und zwar die ersteren mit gegen den Pol stetig abnehmender Intensität. Während also die erste Wirkung vom Pole sich ausgebreitet hat, wird dieser fernerhin doch am wenigsten vom ganzen Polfeld verändert. Durchströmt man dann das Ei nochmals in gleicher Richtung, so schreitet, wie beim ungetheilten Ei, die Veränderung gleich auf Kosten des Äquators weiter, und es bildet sich bald eine nunmehr jederseits sogleich continuirlich gerichtete durchgehende Niveaulinie aus, die stets äquatorwärts von der früheren Stelle stärkster Veränderung gelegen ist.

Wenn man dagegen continuirlich durchströmt, so bildet sich nicht an der erst erwähnten Zone eine so starke Veränderung aus, sondern die Veränderung schreitet noch eine Zeit lang, wenn auch mit rasch abnehmender Geschwindigkeit, äquatorwärts fort, und erst später entsteht eine vom Pole entfernter gelegene Zone stärkster Veränderung, also des Aufplatzens.

Nach sehr kurz dauernder Durchströmung war die Localisation der intensivsten Veränderung eine andere. Bei bloss drei Secunden langer Durchströmung hörten die Veränderungen erst einige Zeit nach der Unterbrechung auf, waren aber deutlich am Pole selber am intensivsten; die Zellen daselbst waren in toto weiss geworden, während die entfernten oberen Zellen entsprechend der Breite ihrer Polfelder blos zu ein halb bis ein Drittel weiss waren.

Bei längerer Durchströmung dagegen sah ich im Gegensatze zur obigen Mittheilung einige Male, dass die Polfeldbildung nicht am Pole, sondern an einer etwas davon entfernten Zone begann und sich von da polwärts und äquatorwärts ausbreitete.

Bei sehr schwachem Strome entstanden an einem erst in der dritten Furchung begriffenen Ei nach 30 Secunden langer Durchströmung Polfelder mit braunen Niveaulinien als Grenzen, und äquatorwärts unmittelbar daneben brach die Eirinde; es bildete sich jedoch auch bei zehn Minuten langer weiterer Durchströmung kein allgemeiner Äquator und die Polfelder vergrösserten sich nicht, während zum Beispiele bei einer Gastrula mit dem gleichen Strome eine zeitlang eine stetige Vergrösserung stattfand.

Viele, behufs Verzögerung der Entwickelung in dem Eisschranke aufbewahrte Eier blieben auf der Gastrulastufe stehen und verfärbten sich allmälig grau. Beim Durchströmen entleerten manche dieser grauen Gastrulae ihre oberflächlich liegenden Zellen in sehr starkem Maasse, so dass fast das ganze Protoplasma nebst dem Zellkern ausgestossen wurde; und zwar geschah dies bei genügend starkem Strome an der ganzen Oberfläche der Gastrula. Andere solche Gastrulae bildeten nur geringe Extracellulate, welche auf den Polseiten am stärksten waren. Wieder andere bildeten bloss eine graue Verfärbung der Polseiten.

Eine eventuelle Verschiedenheit in der **Breite** des **Gesammtäquators** an lebenskräftigen und ungeschwächten Eiern schien mir von Bedeutung für die Theorie der beobachteten Erscheinungen; daher habe ich mich bemüht, an den noch vorhandenen letzterwähnten Gastrulae Sicheres darüber zu ermitteln, ohne indess ein klares Resultat gewinnen zu können. An einigen Gastrulae trat auch bei einem schwachen Strome an den Polseiten so viel Extracellulat aus, dass es sich von der Eioberfläche ganz loslöste, confluirte und aufsteigend den in Folge der Schwäche des Stromes breiten Äquator bedeckte und so rasch der Beobachtung entzog; während man doch längere Zeit durchströmen muss, um einen definitiven, von der Strömungsdauer und Reactionsgeschwindigkeit unabhängigen Äquator zu erhalten.

Der Vergleich nun solcher schon verfärbter, alter Gastrulae mit noch braunen in Bezug auf die Breite des Äquators hat kein sicheres Resultat ergeben; denn erstens waren die initialen Polfelder unter gleichen äusseren Umständen nur wenig und in nicht constanter Weise verschieden, zweitens reagirten beim Wachsthum der Polfelder beide Sorten von Gastrulae nicht prompt, so dass der elektrische Äquator des Eies nicht seine typische, oben in der Mitte breiteste, von da gegen den Eiäquator etwas abnehmende, dann auf der unteren Hemisphäre constante Breite hatte; ferner, weil, wie erwähnt, die Extracellulate oft aufstiegen und die Grenze verdeckten. Und wenn auch zu erkennen war, dass die Grössenunterschiede nur gering sind, so wissen wir nicht, ob die älteren Gastrulae ihren Äquator desshalb nicht unter $^1/_{10}$ Eidurchmesser verkleinerten, weil sie noch widerstandsfähig waren, oder weil sie schon fast getödtet, also nicht mehr reactionsfähig waren.

Zur Entscheidung dieser Alternative vorgenommene secundäre Durchströmungen in rechtwinkelig zur ersteren stehender Richtung ergaben nur noch so unbestimmte Reactionen, dass man eher zur letzteren Annahme geneigt sein konnte. Erkennbar war, dass der Äquator nach längerem Durchströmen von etwa fünf Minuten eine feste, aber oft unregelmässig gestaltete Grenze gewann, dass dann der so begrenzte Äquator lange Zeit bei fortgesetztem Durchströmen sich unverändert erhielt, um dann

bei den noch braun gewesenen Gastrulae mit einem Male sich in toto zu verfärben. An den schon vor der Durchströmung grau gewordenen Gastrulae, an denen die Polfelder eben nur durch Bildung deutlicher Extracellulate kenntlich sind, ist natürlich eine solche plötzliche Verfärbung des Äquators nicht feststellbar.

An einigen wenig reagirenden Gastrulae trat so wenig Dotter aus den Zellen aus, dass man ausser dem Äquator auch das Polfeld noch genauer sehen konnte; da erkannte ich, dass am Pole und dessen nächster Umgebung die Zellen noch braun waren, während der Äquator schon auf $^1/_8$ Eidurchmesser verkleinert war, und die Zellpolfelder neben ihm stark grau verfärbt sich darboten.

Der Pol war also auch hier wieder die Stelle geringerer Reaction. Man könnte denken, dies rühre davon her, dass die Pole bei der gewöhnlichen Einstellung der Eier immer an dem Eiäquator liegen, welcher weniger empfindlich sei, so dass also die geringere Veränderung auf schwächerer Reactionsfähigkeit beruhe. Diese Auffassung wird jedoch dadurch widerlegt, dass an der Stelle, wo die Niveaulinien den Eiäquator schneiden, eine intensive Veränderung sich findet.

Es muss zunächst dahin gestellt bleiben, ob diese schwächere Affection des Poles auf einen an dieser Stelle geringeren Einfall von Stromfäden, was nicht wahrscheinlich ist, oder auf die geringere Brechung der eintretenden Stromfäden, oder auf ein besonderes Verhalten des Eies als Ganzen, zufolge dessen es mehr an der Grenze des Äquators und des Polfeldes reagire, beruht. Letzteres würde erklärlich machen, dass bei schwächeren Strömen die allein vorhandene, aber starke Verfärbung am Pole sich findet, weil dabei das Polfeld eben bloss auf den Pol sich beschränkt; aber es wäre nicht zu verstehen, wie die in einzelne, für sich reagirende Zellen getheilte Morula und Blastula ebenfalls so als Ganzes reagiren sollte.

Manchmal platzt an der oberen Hälfte der Blastula längs der Niveaufurche die ganze Zellenlage, welche den grossen inneren Hohlraum von oben bedeckt, in grosser Ausdehnung auf, und es entleert sich aus dem Spalte eine so reichliche Menge Inhalt, als erfolgte eine Contraction des Gebildes, also der

es zusammensetzenden Zellen. Dieses Maximum der späteren Veränderungen der Blastula ist also deutlich an den Niveaulinien localisirt. Liegt die Blastula mit dem braunen Pol nicht wie gewöhnlich nach oben, sondern nach der Seite einer Elektrode hin, so kann man sehen, dass wieder, wie am ungetheilten Ei bei gleicher Lage, das braune Polfeld kleiner wird als das gelbe.

Bezüglich des Einflusses der Gestalt des Gebildes auf die Gestalt und Lage der Polfelder wurden noch einige wichtige Beobachtungen gemacht. An einer durch Alter etwas geschrumpften, nach einer Seite zugespitzten und in dieser Richtung mit einer tiefen Längsfurche versehenen Gastrula, die in Längsrichtung durchströmt wurde, entstand auf der spitzen Seite ein viel grösseres Polfeld als auf der stumpfen und in der Tiefe der schmalen Furche, obwohl sie im Bereiche des Polfeldes lag, blieb die Veränderung aus. Letzteres Verhalten wurde an mehreren anderen, mit tiefen Gruben versehenen Gastrulae bestätigt, selbst wenn die Öffnung der Grube gegen die Elektrode hin gewendet worden war. Auch eine Semiblastula, an welcher also, wie ich gezeigt habe,[1] blos die eine Hälfte der beiden durch die erste Eitheilung gebildeten Zellen sich entwickelt hatte, wurde durchströmt, und zwar in Richtung der Vereinigung beider Hälften. Die ungetheilte Eihälfte reagirte nicht, während an der entwickelten Hälfte alle Zellen ihren Inhalt ausstiessen, so dass also kein Äquator stehen blieb.

Ein Triton-Embryo mit eben erst geschlossener Medullarfurche entwickelte Polfelder wie ein entsprechender Froschembryo und liess erkennen, dass im Bereiche des Polfeldes jede Oberflächenzelle einen weissen Vorsprung (Extracellulat?) bildete, wodurch die graue Färbung der Polfelder bedingt war.

Nach dieser Schilderung der äusseren Erscheinungen der Polarisation der Tritoneier seien noch einige Experimente mitgetheilt, welche angestellt wurden, um den diesen Erscheinungen zu Grunde liegenden Vorgängen ein wenig näher zu treten.

[1] W. Roux, Beiträge zur Entwickelungsmechanik, Nr. 5. Über die künstliche Hervorbringung halber Embryonen durch Zerstörung einer der beiden ersten Furchungskugeln, sowie über die Nachentwickelung (Postgeneration) der fehlenden Körperhälfte. Virchow's Arch., Bd. 114, 1888.

Man könnte denken, die Bildung der Niveaufurchen und ihr Aufplatzen wären Vorgänge, die an das Vorhandensein der ganzen Eirinde gebunden wären, indem der Zug nach innen nur dann zum Platzen der Eirinde führen könnte, wenn diese am Nachrutschen von der Seite her durch ihr Geschlossensein und die Anfüllung mit Inhalt gehindert wäre. Dies zu prüfen, brachte ich nackte, ungetheilte Eier vor der Durchströmung zum Platzen. Beim Durchströmen jedoch bildeten sich im Bereiche der Niveaulinien erst kleine, runde Extraovate, darauf platzte die Eirinde im ganzen oberen Bereiche der Niveaulinie, wie gewöhnlich, der Rand des Polfeldes sank alsdann rasch seitlich abwärts, wie nach unten gedrängt, so dass ein breiter Spalt entstand. Die Durchbrechung der Eirinde ist also ein Vorgang, dessen Ursachen an der Stelle der sichtbaren Veränderung oder in unmittelbarer Umgebung derselben sich befinden. In dem durch den Spalt sichtbar gewordenen, halbflüssigen Eiinhalte waren lebhafte, nach verschiedenen divergirenden Richtungen gehende Strömungen erkennbar, die aber alle nach aussen führten. Während der Dauer der Durchströmung vergrösserte sich das durch den Spalt entleerte Extraovat; wieder eine Erscheinung, welche auf Contraction des Eies hinweist.

An einem Ei, welches nach dem Zerdrücken zum grössten Theile, etwa $^7/_8$ ausgeflossen war, und daher nur noch aus der lang gedehnten, längs gefalteten Eirinde mit wenig Inhalt bestand, zogen sich die Niveaulinien tief ein, wie an einem normalen ungetheilten Ei, und die Polfelder wölbten sich danach stark über; allmälig aber verbreiterte sich der Äquator und erhielt Streifen in polmeridionaler Richtung.

Nackte Extraovate lassen keine polare Veränderung erkennen; sie verändern sich aber an ihrer Oberfläche in einer besonderen Weise, welche jedoch auch ohne Durchströmung vorkommt und wohl nur durch die Berührung mit dem Wasser bedingt ist.

Polare Veränderungen, Niveaufurchenbildung und Erhaltung einer unveränderten Äquatorzone finden bloss an den mit Eirinde bedeckten Theilen statt. Ein solches Extraovat kann zwei verfärbte Polfelder bilden. Liegt daneben ein nacktes, noch mit ersterem in Zusammenhang stehendes Extraovat, welches

aber, wie oft, durch eine tiefe Furche vom anderen abgesetzt ist, so ist ein Einfluss des nackten Extraovates auf die Lage der Polfelder an dem mit Rinde versehenen nicht wahrnehmbar.

Fehlt dagegen eine solche trennende Furche und liegt das nackte Extraovat gegen eine Elektrode hin, so bekommt auf dieser Seite der mit Rinde versehene Theil kein oder ein entsprechend schmaleres Polfeld, und der Äquator wird so breit, als gehöre er dem ganzen Gebilde an. Ist auf der anderen Seite noch ein nacktes, nicht durch eine Einschnürung abgesondertes Polfeld, so kann auch auf dieser Seite das Polfeld ganz fehlen, und der Äquator wird somit noch breiter. Stehen die nackten Extraovate im Stromfelde seitlich vom rindenbedeckten Stammtheile des Eies, so sieht man, dass die beiden tiefen Niveaufurchen des letzteren sich nicht auf den anliegenden, unbedeckten Theil fortsetzen. Also zur Bildung dieser Furchen ist wie zur Polfeldveränderung die Rinde und vielleicht noch das ihr unmittelbar anliegende Protoplasma nöthig.

Auch ein losgelöstes Stückchen eines schon in dritter Furchung begriffenen Eies, welches in seiner Grösse einer Furchungszelle entsprach und rings mit Eirinde bekleidet war reagirte wie ein ganzes Ei mit zwei Polfeldern und aufgeplatzten Niveaulinien.

An weiter in Zellen zerlegten Eiern bekommt man natürlich keine mit Rinde bedeckten eigentlichen Extraovate mehr. Dagegen erhält man nun leichter isolirte ganze Zellen, deren Verhalten gleichfalls von Interesse ist.

Vollkommen isolirte, also einzeln freiliegende, braune oder weisse Blastulazellen bilden gewöhnlich keine Polfelder beim Durchströmen, -sondern platzen an beiden Polen auf und entleeren fast vollkommen ihren Zellinhalt, und zwar, sofern kein äusseres Hinderniss vorhanden ist, in Richtung des Stromes (siehe Fig. 17), ein Beweis der allseitig symmetrischen Rindencontraction um den mittleren Stromfaden; der mittlere, die Zellrinde vorstellende Theil mit etwas Inhalt, bildet oft bloss einen Punkt von nicht $^1/_{100}$ der ganzen Zellmasse. W. Kühne, sowie M. Verworrn[1] haben in ähnlicher Weise

[1] W. Kühne und M. Verworrn, siehe S. 30 und 31.

Protisten bei der Durchströmung aufplatzen sehen. Dies Verhalten erinnert auch an dasjenige der ganzen ungetheilten Eier, welche, allerdings nur bei sehr schwachem Strom, bloss an den Polen Extraovate und sonst kein Polfeld bilden. Hier an den freien Zellen erfolgt aber das Aufplatzen momentan beim Stromschlusse und mit so grosser Öffnung jederseits, dass bei der augenscheinlichen Contraction der Rindenschichten die Entleerung des Eiinhaltes so rasch sich vollzieht, dass weder Zeit noch Gelegenheit zu einem Durchtritte durch die Fläche der Zellrinde gegeben ist. Berühren sich zwei in Stromrichtung zusammenliegende Zellen so wenig, dass sie sich nur wenig, aber doch deutlich an einander abplatten, so entsteht das Extracellulat zuerst nur an den freien Polpunkten, danach aber auch an dem Berührungspunkte, obgleich an dieser Stelle keine Stromfäden vom Elektrolyten aus eindringen können.

Viele isolirte Zellen reagiren nicht. Zerfällt eine Blastula beim Zerreissen gleich von selber in viele einzelne Zellen, war also der Zellverband schon gelockert, indem sich die Zellen schon vorher gerundet hatten, d. h. befinden sie sich in einem Zustande, den ich als Framboisia embryonalis finalis interna[1] benannt habe, der ein Zeichen fortgeschrittenen Absterbens ist, so kommt es vor, dass keine dieser Zellen mehr auf den Strom reagirt.

Da indess ebenso alte und gleich aussehende, ein wenig abgeblasste Blastulae und Gastrulae im Ganzen durchströmt oft noch deutliche Polfelder unter Austritt von weissen Kugeln aus den Zellen, also unter Aufplatzen der Zellen bilden, so lässt sich schliessen, dass durch die vollkommene Isolirung und das Liegen in Wasser oder halbprocentiger Kochsalzlösung die Zellen derart geschädigt werden, dass sie den Rest ihrer noch vorhanden gewesenen Reactionsfähigkeit einbüssen.

An wenigen freiliegenden Zellen einer zerrissenen Gastrula, welche nicht wie viele anderen beim Durchtrennen an beiden Polen aufgeplatzt waren, sah ich nach Auftropfen warmer Chromsäure und nachträglichem Auswaschen, zwei hellere proto-

[1] W. Roux, Beitr. I zur Entwickelungsmechanik. Zeitschr. f. Biologie, Bd. XXI, 1885, Sep.-Abdr. S. 25 und Beitr. V. Virchow's Arch., Bd. 114, 1888.

plasmatische Polabschnitte und zwischen ihnen einen ein Drittel des Zelldurchmessers breiten, nicht scharf abgegrenzten Äquator, in dem die Dotterkörner angesammelt waren (siehe Fig. 16).

Die isolirten älteren Zellen von etwa 35—110 μ können also, wenn sie überhaupt auf den Strom reagiren, dies auf zweierlei Weise thun: entweder platzen sie an den Polen auf, oder, viel seltener, bilden sie bei doppeltseitiger Bestrahlung zwei durch Ansammlung des Protoplasmas gebildete Polabschnitte; und in dem Protoplasma findet letzteren Falles manchmal eine sehr starke Ausscheidung von grossen Tropfen statt. Man darf mit dem zuletzt beschriebenen Reactionsbilde nicht verwechseln das nicht seltene Vorkommen von auch im nichtdurchströmten Ei sich findenden Zellen, deren Dotter erst an zwei Seiten halbmondförmig angehäuft ist, wodurch der mittlere protoplasmatische Theil dann einen hellen, zwischen zwei Polfeldern liegenden Äquator vortäuschen kann.

Ein einziges Mal beobachtete ich an einer durch Zerreissung einer Blastula isolirten Zelle, welche dabei aufgeplatzt war, und etwa ein Viertel ihres Inhaltes in einer Richtung entleert hatte, die rechtwinkelig zu der späteren Durchströmung stand, dass der ausgetretene Zellinhalt beim Durchströmen sofort wieder eingezogen wurde; ein Aufplatzen an den Polen fand danach aber nicht statt. Es scheint also, dass die durch den Strom veranlasste Contraction sich unter veränderten Umständen in sehr verschiedener Weise bethätigen kann. Gleichfalls nur einmal sah ich an zwei sich berührenden runden Zellen einer zerrissenen Gastrula beim Durchströmen eine circuläre Strömung in denselben. Die eine Zelle bildete dabei einen Fortsatz in Richtung des Stromes und sie verschob sich etwas gegen die andere Zelle, während jedoch die Verklebungsstelle beider Zellen ihren Ort nicht änderte.

Wurde eine bereits durchströmte Gastrula zerrissen und die isolirten Dotterzellen nochmals durchströmt, so platzten mehrere von ihnen nun sogleich auf; das Gleiche thaten auch die oberflächlichen Zellen ganzer Dotterklumpen; doch weiss ich nicht, ob die bei der zweiten Durchströmung noch in dieser Weise reagirende Substanz nicht etwa aus der Äquatorscheibe stammte.

Ein anderesmal beobachtete ich ein noch zusammenhängendes Stück einer Blastula, von welcher vollkommen isolirte Zellen beim Durchströmen an beiden Polen aufplatzten; gleichwohl sah ich an den das Stück bildenden Zellen dasselbe Verhalten wie an einer ganzen Blastula, indem jede gegen eine Elektrode gewendete Zelle zuerst ein dieser zugewendetes Polfeld bildete und danach an der Niveaulinie aufplatzte. An einem platten Stückchen von einer braunen, frischen Gastrula platzten bloss die Zellen an den polarwärts gelegenen Rändern des Stückes auf, die Zellen auf den Flächen dagegen reagirten nicht; es zeigte sich, dass sie im Stromschatten lagen. Es war also dasselbe Verhalten, wie es die plattgepresste Froschgastrula bei der parallel zu den Seitenflächen erfolgenden Durchströmung darbot; hier reagirten auch bloss die Zellen des bestrahlten Randes.

Schliesslich wurden schon ohne Mikrotomirung einige Beobachtungen über das innere Verhalten der durchströmten Gastrulae des Triton gemacht.

Auch an Gastrulae entsteht manchmal durch Aufplatzen im Bereiche der Niveaufurche oben ein grosser offener Spalt, ein Loch; aus diesem sah ich einmal viele kugelige Zellen, jede mit zwei trüben, polar gegenüber stehenden Abschnitten, herausströmen. Ein anderes Mal beobachtete ich an einer noch deutlich braunen Gastrula, dass die Dotterzellen aussen weiss, trüb wurden, ihre gelbliche Farbe also aussen verloren. Als danach eine Spaltung an einer der Niveaufurchen entstand, tödtete ich sofort das Ei in erwärmter Chromsäure; darauf sah man an der Bruchstelle, dass die Zellen aussen weiss-trüb, innen gegen die Höhlung der Gastrula hin noch gelblich und durchscheinend waren. Isolirte dieser Zellen im auffallenden Lichte bei Zeiss' Objectiv A. u. C. betrachtet, zeigten das äussere trübe Polfeld in einigem Abstande vom Pole mit einem Ringe blasenartiger grosser Erhebungen besetzt, siehe Fig. 15; optisch gleich sich verhaltende kleinere Tropfen waren im Polabschnitt selber enthalten und nahmen an Grösse sowohl gegen den Pol wie gegen den beide Polfelder trennenden Äquator ab. Dieser selber war parallel contourirt, breit und erschien leicht braun, homogen und schwach durchscheinend. Der scharf gegen ihn abgegrenzte

innere Polabschnitt war mit Dotterkörnern erfüllt und trüber als der Äquator, gleichwohl aber viel durchscheinender als der äussere Polabschnitt.

Diese Erscheinungen fanden sich zumeist an den Dotterzellen, doch auch an manchen braunen Zellen der oberen Hemisphäre. Beim Erschüttern des Mikroskopes wendeten sich die in halbprocentiger Kochsalzlösung befindlichen Zellen mit den weissen Polen nach oben, wohl ein Zeichen, dass dieser Abschnitt specifisch leichter war. Eine der Zellen war 97 μ gross, der Äquator 10 μ, also $^1/_{10}$ Durchmesser breit, während das ganze Ei einen Äquator von $^1/_5$ Durchmesser hatte.

Bei durchfallendem Lichte war ein abgegrenzter Äquator an diesen polarisirten Zellen nicht mehr zu sehen; sondern die ihn bildende äusserst feinkörnige (wohl protoplasmatische) Substanz ging continuirlich in die Substanz des weissen äusseren Polfeldes über, die oben mit den 0·9—0·5 μ grossen Tropfen durchsetzt war, während die den Kranz bildenden freien, blasigen Erhebungen bis 21 μ Durchmesser erlangten. Der innere Polabschnitt war gleichmässig und dicht mit den 2·1—3·5 μ grossen Dotterkörnern erfüllt. Bei manchen dieser Zellen war das weisse Polfeld etwas zugespitzt, das gelbe innere war immer halbkugelig. Dieses Gestaltverhältniss konnte auch einen Antheil an der Aufwärtswendung der weissen Pole bei Erschütterung haben. Andere, vielleicht nicht von der Oberfläche stammende Zellen zeigten auch im auffallenden Lichte bloss ein weisses Feld ohne blasige Erhebungen und ein gelbes Feld ohne einen Äquator zwischen sich zu fassen. Wie weit die so veränderten Zellen sich ins Innere des Eies erstrecken, wird später nach Mikrotomirung der aufgehobenen Objecte vielleicht erkennbar sein.

Ob das gelbe Feld als Polfeld oder bloss einfach als der nach der Sonderung des Protoplasmas vom Dotter und nach dem Übertritt der Hauptmasse des Protoplasmas in das vom Strom bestrahlte Zellstück verbliebene Zellrest aufzufassen ist, sei für jetzt dahin gestellt. Verworrn sah[1] an *Amoeba limax, verrucosa* und *diffluens*, welche aber nicht mit dem Wechselstrom, sondern

[1] M. Verworrn, Pflüger's Arch., Bd. 46, Taf. III.

mit dem galvanischen Strom behandelt waren, das hyaline Protoplasma sich auf der Kathodenseite sammeln, während das körnige die Anodenseite einnahm; und an *Pelomyxa palustris* wurden Reste des hyalinen Protoplasmas an der Kathodenseite als hyaline blasenförmige Erhebungen hervorgepresst.

## Fische.

Ehe wir aufwärts zu den an Reptilien gemachten Beobachtungen übergehen, sei über bezügliche Erscheinungen an Fischen berichtet.

Aus der Classe der Fische verwandte ich Eier und Organe von 5 Stück des kleinen Knochenfisches *Telestes Agassizii* (Heckel), des Laugen.

Es traten hier im Wesentlichen die vom Frosche bekannten Erscheinungen wieder auf, doch fügte sich auch wieder mancher neue Zug in das Bild ein, und manche Erscheinungen traten verstärkt hervor, andere zeigten sich abgeschwächt.

Die Eier dieses Fisches bestehen, im Groben betrachtet, aus einer grossen, gelblich durchscheinenden kugeligen Dottermasse, welche von einer dünnen Protoplasmaschicht überzogen ist, die sich auch vielfach ins Innere fortsetzt.

Nach der Befruchtung des Eies scheidet sich die Hauptmasse des inneren Protoplasmas als Bildungsdotter an einer Stelle aus und bildet hier einen Hügel, ähnlich wie die Hornhaut am Augapfel. Die übrige Hauptmasse stellt den Nahrungsdotter dar. Der entstandene Hügel heisst die Keimscheibe, und diese allein wird bei der Furchung in Zellen zerlegt. Die Verbindungslinie der Mitte der Keimscheibe und der Mitte des Nahrungsdotters heisst die Eiaxe.

Beim Durchströmen solcher befruchteter, noch ungetheilter Eier mit dem mir zur Verfügung stehenden Wechselstrom bildete jedes Ei rasch eine tiefe Furche, welche das Ei fast ganz durchtheilte und annähernd halbirte. Die Furchen standen anscheinend regellos im Stromfeld durcheinander. Bei denkender Betrachtung aber fiel auf, dass keine einzige Furche ganz oder auch nur annähernd in Richtung der Stromfäden des elektrolytischen Feldes stand, sondern dass eine annähernd rechtwinkelige Stellung zu dieser Richtung, aber mit häufigen

Abweichungen von 20—30° sich in dieser Mannigfaltigkeit aussprechen. Betrachtete man die Eier, deren Furche zufällig in einer Niveaufläche des elektrischen Feldes stand, so waren es solche, deren Eiaxe entweder senkrecht oder, wenn schief resp. wagrecht, gleichwohl auch in einer Niveaufläche, oder gerade in einer Stromlinie stand.

Sorgt man dafür, dass alle Eier senkrecht stehen, so stellt die Summe dieser Furchen wieder ebenso schön wie beim Froschei die Niveauflächen dar. Der Grund der Furche entspricht dem Äquator, die beiden Seitenmassen den Polfeldern resp. Polabschnitten, welche im Bereiche der Keimscheibe trüb werden und etwas feine, schwer sichtbare Substanz austreten lassen, während das Protoplasma des Äquators vollkommen klar bleibt, siehe Fig. 18. Im Bereiche des Dotters ist manchmal, aber nicht immer eine Trübung an der Oberfläche der durch die Niveaufurchen markirten Polfelder deutlich.

Der Vorgang dieser Reaction bei einem mit der Eiaxe senkrecht stehenden Ei ist folgender. Es entstehen nach wenigen Secunden der Durchströmung im Bereiche der Keimscheibe die beiden trüben Polfelder, darauf unter Verlängerung des Eies in der Stromrichtung zwei seichte Furchen im Abstand von etwa $^1/_3$ Eidurchmesser, rechtwinkelig zur Stromrichtung; diese Furchen vertiefen sich und nähern sich etwas einander und ihre sich erhebenden Seitentheile knicken sich fast rechtwinkelig gegen den Äquator ab. Die durch die Furchen abgegrenzten Polabschnitte vergrössern sich und überhöhen somit ringsum den schmaler und auch im Ringdurchmesser kleiner werdenden Äquator, so dass schliesslich der Äquator in der Tiefe zwischen den beiden einander genährten Polfeldern fast verschwindet und das Ei anscheinend durch eine einzige tiefe Furche getheilt ist. Der Profilcontour des Äquators ist nach aussen convex oder auch gerade und wird seitlich durch die rechtwinkelig zu ihm sich erhebende Innenfläche der Polabschnitte begrenzt. Die Keimscheibe dehnt sich mit ihren mittleren Theilen allmälig, am meisten jederseits längs des Äquators und der Niveaukanten gegen den Dotter nach abwärts aus.

Um den Vorgang auf das beim Froschei beobachtete Geschehen zu beziehen, so entstehen Niveaufurchen, welche viel

tiefer einschneiden als beim Froschei, und die Polabschnitte vergrössern sich dabei entsprechend mehr auf Kosten der Substanz der Äquatorscheibe. Im Bereiche der Keimscheibe kommt noch eine ausgesprochene Trübung des Protoplasmas des Polabschnittes hinzu. Aus dem Polfeld wird auch hier etwas Substanz ausgeschieden, aber nur als ein zarter Schleier, also nicht annähernd so viel, als beim Frosch- und Tritonei durch die Rinde der Polfelder hindurchtritt. Der Abstand der Polabschnitte ist, wie beim Froschei, im Bereiche des Bildungsdotters (scil. der Keimscheibe) wieder etwas grösser als im Bereiche des Nahrungsdotters. Auch hier überdauert der Ablauf der Veränderungen, besonders die Abschnürung der Polabschnitte von der Äquatorscheibe, die Durchströmung, wenn diese von nur kurzer Dauer war.

Steht die Axe des Eies annähernd in Richtung der Stromlinien seines Ortes im elektrischen Felde, so schnürt sich die Keimscheibe etwas vom Dotter ab und wird für sich in zwei trübe Polabschnitte und einen zwischen ihnen liegenden, hell bleibenden Äquator von Niveauflächenrichtung zerlegt; aber diese drei Theile scheiden sich nicht durch Furchen von einander, siehe Fig. 19.

Die beobachteten Abweichungen in den Richtungen der Grenzfurchen der Polabschnitte von den Richtungen der Niveauflächen des elektrischen Feldes lassen sich vielleicht auf die unverkennbare mechanische Tendenz des Eies, die Furchen annähernd durch die Mitte sowohl der Keimscheibe wie des Dotters hindurch zu bilden, zurückführen, obgleich geringe Abweichungen nicht selten sind. Verläuft der durch die Mitte der Keimscheibe gehende Äquator im Dotter stark excentrisch, so findet bald eine Abknickung der Äquatorscheibe und ihrer Grenzfurchen statt. Überhaupt folgt der Äquator der Keimscheibe strenger der Richtung der Niveauflächen, als der Äquator des Dotters, der auch bei geeigneter Stellung der Eiaxe oft etwas schief zur bezüglichen Niveaufläche des Mediums verläuft. Bei schief mit der Keimscheibe gegen eine Elektrode stehenden Eiern kommt es auch vor, dass die Niveauringfurchen zunächst rein auf dem Dotter entstehen und dann sich seitlich gegen die Keimscheibe verschieben. Hier hat sich also wohl das Rinden-

protoplasma des Dotters im Bereiche des Niveauringes zuerst contrahirt, und dann erst hat sich die Contraction auf die Keimscheibe fortgesetzt.

Die trüb gewordenen Polabschnitte der Keimscheibe sind (infolge einer Contraction?) erheblich fester als ihre Umgebung, wie man beim Zerreissen wahrnimmt.

Hat sich der zur Keimscheibe gehörige Bildungsdotter vor der Durchströmung noch nicht abgesondert, so geschieht dies rasch beim Durchströmen und erinnert so an die Bildung eines protoplasmatischen und eines die Dotterkörner enthaltenden Polabschnittes an den Zellen der durchströmten Gastrula des Triton.

Auch an bloss amöboiden Fortsätzen der Keimscheibe, wie sie nach der Auslösung des lebenden ungetheilten Eies aus seiner Hülle entstehen, ebenso wie an durch Scheerenschnitt isolirten Stückchen selbst bloss von $^1/_8$ der ungefurchten Keimscheibe bilden sich die trüben Polfelder und zwischen ihnen bleibt ein heller, parallel contourirter, scharf begrenzter Äquator. An grösseren, von beiden Seiten bestrahlten Stücken erfolgt auch noch Abschnürung der Polabschnitte. An ganz nackten Eiern sieht man, dass auch am Dotter im Bereiche der Niveaufurche die oberflächliche Protoplasmarinde trüb wird, gleich dem Protoplasma in den Polabschnitten der Keimscheibe.

Bei eventueller Quercontraction zur Eiaxe bleiben die in und neben der Eiaxe verlaufenden parallelen Säulen von Dotterkörnchen, die durch Protoplasma von einander getrennt sind, erhalten, werden aber gedehnt.

Bei Erwärmung der Fischeier erfolgt ebenfalls wie beim Frosch die Reaction auf den Strom rascher; nach fünf Minuten langer Erwärmung der Eier auf 40° C. bleibt das sonst rasch vorübergehende Stadium der starken Überhöhung des Äquators mit noch weit offener Äquatorfurche lange Zeit bestehen. Nach vier Minuten langer Erwärmung auf 46° C. ist die Keimscheibe schon trüb und reagirt gewöhnlich nicht mehr; im Bereiche des Dotters jedoch fand bei einigen Eiern noch eine geringe Einschnürung statt.

An schon ein- oder mehrfach getheilten Fischeiern entstehen trübe Specialpolfelder, welche meist den für die

Froscheier gegebenen, durch die Bestrahlung bedingten Regeln entsprechen. Ist jedoch die Keimscheibe im Morulastadium gegen die Elektrode gewendet, so schnürt sie sich zuerst wie am noch ungetheilten Ei durch eine tiefe, in Niveauflächenrichtung stehende Furche vom Dotter ab, wird dadurch selber etwas abgeplattet kugelig und zeigt später zwei durch einen unveränderten Äquator getrennte, aus theilweise polarisirten Zellen gebildete Polseiten, aber keine Niveaufurchen.

Da bei diesen Eiern die Zerlegung in Zellen nur einen kleinen Abschnitt der Eikugel ergreift, so ist Gelegenheit zu einigen weiteren, über die am in toto zerlegten Frosch- und Tritonei hinausgehenden Beobachtungen gegeben. Leider hinderte Mangel an Material, diese Möglichkeit genügend auszunutzen. Zweimal sah ich, dass die schief zu den Elektroden stehende, getheilte Keimscheibe auf der einen Seite im Profilcontour drei mit je einem Polfeld versehene Zellen enthielt; darauf folgte eine einzige, trotz ihrer auf einer Seite der Elektrode direct zugewendeten Fläche unveränderte, also den Äquator repräsentirende Zelle, während die allein noch übrige anstossende Zelle der anderen Seite, welche nur von der anderen Elektrode bestrahlt wurde, mit ihrem einen Polfeld zugleich die ganze zweite Polseite der Profilansicht der Keimscheibe repräsentirte. Dies Verhalten lässt sich kaum noch auf die vom Frosch und Triton bekannten Verhältnisse beziehen; und ich habe auch Vertheilungen der Polfelder gesehen, die dies noch weniger als möglich erscheinen lassen, also eine eigene Deutung erfordern werden. So beobachtete ich z. B. eine Morula mit schief zu den Niveauflächen stehendem, also anscheinend von einer Seite her bestrahltem Äquator, der von zwei einander gleich grossen, aber gleichfalls von einer und derselben Elektrode anscheinend mehr bestrahlten, aus gesondert polarisirten Zellen bestehenden Polfeldern flankirt wurde.

Grössere und kleinere Stücke der Morulakeimscheibe bilden gleichfalls zwei Polfelder, ohne sich jedoch dabei sichtbar zu contrahiren. Bei Besichtigung mit Zeiss' Objectiv *E* sieht man, dass viele der 29—35 μ grossen Zellen durch reichlichen Gehalt an kleinen und grossen Körnchen ganz trüb sind.

Vier Tage alte, durchscheinende Embryonen dieser Fischart, welche das Rückenmark geschlossen und den kugeligen Dotter schon zu $^4/_5$ umwachsen hatten, bildeten auch noch Polfelder und einen scharf begrenzten, annähernd parallel contourirten Äquator. Zuerst wurde die epitheliale Bedeckung des Dotters, dann das äussere Epithel des Embryo trüb im Bereiche der Polfelder. Bei Durchströmung in sagittaler Richtung, also parallel zur Medianebene des Embryo verschmälerte sich das Rückenmark in transversaler Richtung und erhöhte sich dem entsprechend erheblich in dorsi-ventraler Richtung, und im Bereiche der Polfelder wurde eine geringe Menge fast flüssiger klarer Substanz von ihm ausgeschieden. Die Rückenmarkssubstanz selbst blieb durchscheinend, schien also nicht polarisirbar zu sein; doch wurden wegen der geringen Zahl der Embryonen die Versuche nicht genügend variirt, um dies als sicher auffassen zu dürfen.

Vorspringende bestrahlte reagirende Theile werfen wieder einen Schatten auf die in der Stromrichtung hinter ihnen liegenden Theile desselben Polabschnittes, so dass diese Theile erst später trüb werden.

Auch Stücke von Embryonen reagiren; an ihnen zieht sich während der Reaction zugleich die den Dotter umschliessende Schicht derart zusammen, dass der Dotter aus der Schnittstelle zum Theil ausgepresst wird. Die Schnittfläche des Dotters selber erlangt, so weit sie bestrahlt ist, nur geringe, punktirte oder fadenförmige Trübung, wohl entsprechend der geringen Protoplasmavertheilung im Dotter.

Die durchscheinende Beschaffenheit des Fischeies hätte Gelegenheit geboten, uns über eventuelle, beim Durchströmen im Bereiche des Äquators vor sich gehende molekulare Veränderungen durch die Beobachtung eines hindurchgesandten polarisirten Lichtstrahles zu unterrichten; doch war ich zu dieser Zeit noch zu sehr mit der Übersicht über die Hauptformen der vorkommenden gröberen Veränderungen beschäftigt, um schon an die Ermittelung der feineren Verhältnisse zu gehen, und später konnte ich kein weiteres Fischmaterial erhalten.

An noch durchscheinenden Eierstockseiern bis zu einer Grösse von etwa 0·5 *mm* bringt der Wechselstrom mannig-

fache, aber nicht polar localisirte Veränderungen hervor, die jedoch selbst bei neben einander liegenden Eiern des Eierstockes oft verschieden sind. Fast ausnahmslos indess entsteht in dem mit einer klaren Flüssigkeit erfüllten, grossen, von einer Membran umschlossenen Keimbläschen, an dessen Innenwand eine Anzahl glänzender Körnchen (Nucleolen) liegen, rasch eine starke Vermehrung dieser; danach entsteht weiterhin eine protoplasmaähnliche, dichte, feinkörnige, gelblich-bräunliche, trübe Masse, in der die glänzenden grösseren Körner liegen, die sich dann allmälig retrahirt, manchmal zu einer Scheibe mit vielen zackigen, kantigen Ausläufern. Den Zwischenraum zwischen der Kernmembran und dieser compacten Kernmasse füllt klare Flüssigkeit aus. In wenigen Zellen verdickt sich rasch die Kernmembran um das Drei- bis Sechsfache. Im Zellleib scheiden sich der Eimembran anliegende, nicht glänzende (paraplasmatische) grosse halbkugelige Tropfen von etwa 34 μ aus, die selten sich zu runden Tropfen ablösen und dann die äusserliche Zellschicht vacuolisirt erscheinen lassen. Das vorher helle Protoplasma sondert sich bei etwa ein Zehntel der Eier in eine äussere, gelbliche homogene und eine innere feinkörnige Schicht, die beide zusammenhängen. Bei Eiern, welche schon einige Dotterkörner enthalten, werden dieselben zwischen diesen beiden Schichten angehäuft. Diese Veränderung erfolgt in 10 bis 15 Minuten; während nichtdurchströmte Eier, 24 Stunden nach dem Tode desselben Fisches der Bauchhöhle entnommen, noch normales Aussehen darbieten. In Wasser liegende, nicht durchströmte unreife Eier behalten lange ihr wässeriges Keimbläschen, scheiden aber bald Flüssigkeitstropfen gegen die Eihaut hin aus, und zwar in grösserer Zahl als die durchströmten Eier dies thun. Ist diese Ausscheidung bei durchströmten Eiern zufällig an zwei gegenüberliegenden Stellen localisirt, so kann es den Anschein einer Polarisation erwecken; doch berichtigt die variable Richtung dieser Pole zur Stromrichtung sofort diese Auffassung. Auch die erwähnte Sonderung des homogenen Protoplasmas kann sich in dieser Weise anscheinend polar localisiren. Über diese morphologisch wichtigen Veränderungen durch den elektrischen Strom gedenke ich genauere Untersuchungen anzustellen.

Das Herz des *Telestes* bildet zwei blasse, tonisch contrahirte Polabschnitte und eine rothe Äquatorscheibe, letztere annähernd in Richtung der Niveaufläche des Ortes. Der Tonus der Polabschnitte überdauerte die Durchströmung. Auch die Vorhöfe betheiligten sich an dieser Reaction; und man kann bei Änderung der Stromrichtung das zuerst erhaltene Reactionsbild umarbeiten lassen.

Die Gallenblasen dieses Fisches sind dünnwandig und reagiren daher sehr schnell: schon nach 30 Secunden sind die Polfelder sichtbar. Zuerst entstehen auf dem dunkelgrünen Grund an dem Pole rundliche, dann eckig werdende und mit einander zusammenfliessende hellgelbe Flecken, die annähernd gerundete Maschen einschliessen. Dieser Vorgang breitete sich von den Polen aus und führte bei der von mir gewöhnlich angewandten Stromstärke schliesslich unter steter Verschmälerung zum Verschwinden des Äquators. Bei Durchströmung der Blase in Längsrichtung geht die Vergrösserung der Polfelder manchmal unter Voraussendung gelber Zacken gegen den Äquator vor sich. Bei äusserst geschwächtem Strom blieben die Polfelder auch während 25 Minuten langer Durchströmung nur kleine Käppchen.

Anhängende Lebersubstanz beeinflusst in keiner erkennbaren Weise den Verlauf der Niveaulinien; dagegen wirft das angewachsene Fett einen kräftigen Schatten und alterirt so die Gestalt der Polfelder, indem an der Stelle dieses Schattens die Veränderung ausbleibt.

## Lacerta.

Von Reptilien untersuchte ich nur Eidechsen (*Lacerta agilis).*

Die von einem dicht anliegenden Follikelepithel umschlossenen jungen Eierstockseier, also die Eierstockfollikel ergaben bei Behandlung mit dem Wechselstrom folgende Resultate.

Durchscheinende Eierstocksfollikel von 0·5 bis 1·5 *mm* Grösse, deren Eier erst sehr wenige Dotterkörner enthalten, bilden deutlich trübe Polfelder; diese beginnen als isolirte trübe

Punkte am Pole, dann confluiren die Punkte, während am Rande neue solche Punkte auftreten, sich weiter ausbreiten und eckigmaschige Netze bilden von 21—30 μ Maschenweite. Mit Zeiss' Objectiv *C* sieht man an Eiern von 0·9—1·0 *mm* Grösse, dass die trüben Punkte und Netze aus feinkörnigem Protoplasma mit eingeschlossenem Kern bestehen, also getrübte Follikelepithelzellen sind.

Diese Polfelder wachsen noch erheblich nach dem Aufhören des Stromes; ja bei kurz dauernder Durchströmung treten sie überhaupt erst mehrere Minuten danach auf; durch Einlegen in Chromsäure werden sie deutlicher und scharf begrenzt. Nicht isolirte Eierstocksfollikel bilden bloss je ein Polfeld, nämlich bloss auf der ganz freien, vom Wasser umgebenen Seite, nicht auf der anderen zum Theil durch benachbarte Follikel bedeckten Seite, obgleich die benachbarten Follikel durch eine tiefe, mit dem Menstruum erfüllte Furche getrennt sind. Beim Durchströmen eines solchen umgestülpten Eierstockes tritt demnach die beschattende Wirkung des reactionsfähigen Substrates in ähnlich ausgesprochener Weise hervor, wie sie oben für querstehende Furchen am Pole der Morula des Wasserfrosches und des Triton beschrieben worden ist. An bloss mit einem Polfeld versehenen Eierstocksfollikeln breitete sich nach dem Durchströmen beim Liegen in Wasser die Trübung vom Polfelde allmälig während einer halben Stunde über das ganze Ei aus, aber mit vom Pole aus abnehmender Intensität. An grossen, dotterkörnerhaltigen Eiern von 7 *mm* Durchmesser vermochte ich nach der Durchströmung keine Polarisation zu sehen oder durch Chromsäure sichtbar zu machen.

Die Gallenblase der Eidechse verhält sich im Wesentlichen wie die der übrigen untersuchten Thiere. Die Polfelder werden grün, in verdünnter Schwefelsäure rasch opak gelb; obschon die ausfliessende Galle selber nicht opak gelb wird.

Auch an den Embryonen der Eidechse wurden einige bezügliche Beobachtungen gemacht. Es standen bloss von drei schwangeren Eidechsen Embryonen zur Verfügung, welche in den beobachteten Stadien noch durchscheinend waren und daher gestatteten, das Verhalten einiger inneren Organe kennen zu lernen.

An diesen Eidechsen-Embryonen mit schon stark vorspringendem Mittelhirn (und mit Extremitätenstummeln) reagirte vorzüglich das Gehirn auf den Strom. Durchströmt man mit starkem Strom in cephalocaudaler Richtung, so bildet die vorspringende Blase des Mittelhirns zuerst ein kleines trübes Polfeld an dem der Elektrode nächsten Theil, welches in 3 Minuten schon fast die halbe Kugel einnimmt; danach entsteht auch an der gleichfalls direct bestrahlten dorsalen Wandung des Hinterhirns, Zwischenhirns und Vorderhirns eine Trübung. Gleichzeitig wird die ausgedehnte, entgegengesetzte basale Seite des ganzen Gehirnes trübe; und zwischen diesen beiden Polfeldern bleibt ein grosser, annähernd parallel contourirter Streifen des Gehirnes vollkommen durchscheinend; nur im Bereich der ventralen Wandung der Mittelhirnblase, welche infolge der kugeligen Gestalt der Blase noch besonders bestrahlt wird, entsteht dem grossen dorsalen Polfelde gegenüber ein besonders abgegrenztes kleineres, etwas weniger trübes, aber vollkommen deutliches Polfeld. Die scharf begrenzten polaren Trübungen der Gehirnwandung werden auch nach der Unterbrechung der Durchströmung des Embryo noch eine Zeit lang intensiver; während der schmale Äquator selbst nach längerer Durchströmung noch durchscheinend bleibt. Der gleichfalls unter günstigem Winkel bestrahlte Anfangstheil des Rückenmarkes bekommt nur eine schwache Trübung. Ferner wird der schlingenförmige Herzschlauch an den Polseiten trüb. Das gleiche gilt von den Polseiten der Kiemenbogen und der Extremitätenstummel; sie werden ebenfalls oberflächlich trüb; doch konnte ich an ihnen keinen deutlichen Äquator wahrnehmen.

Durchströmt man einen Eidechsen-Embryo des gleichen Stadiums in der Richtung vom Stirnhirn zum Nachhirn, so sind die trüben Polfelder in der Hirnwandung entsprechend anders vertheilt, aber ebenfalls scharf begrenzt; am Stirn-, Zwischen- und Mittelhirn ist je ein vorderes Polfeld; am Mittelhirn, durch hellen Äquator getrennt, ein hinteres Polfeld, und daran schliesst sich die trübe Hinterhirndachplatte; letzterer ventral gegenüber liegt der stark trübe, dicke ventrale Theil des Nachhirns. Am Rückenmark sind die Veränderungen wieder

weniger deutlich; dagegen sind sie wieder vollkommen ausgesprochen an den derzeitigen Polseiten des Herzschlauches. Auch die Gehörbläschen bilden polare, aber unscharf begrenzte Trübungen. Auf einem etwas jüngeren Stadium reagirte das noch sehr dünne Dach des Zwischenhirns und des vierten Hirnbläschens nicht erkennbar, sodass bei geeigneter Stromrichtung den betreffenden Abschnitten das zweite Polfeld fehlte, wie es übrigens im Bereiche des Nachhirns vorher schon der Fall war.

Die Hirnwandung der Embryonen verdickt sich im Bereiche der Polfelder schon während des Durchströmens und noch nach demselben innerhalb einer Viertelstunde sehr stark, stellenweise auf das Vier- bis Sechsfache unter Bildung von gleichfalls trüben, soliden Höckern und Wülsten, die zum Theil regelmässig angeordnet sind, und in den Binnenraum der Hirnblase vorspringen; manchmal ist ihre Bildung schon in einer halben Stunde so stark, dass sie sich von den beiden Polfeldern aus in der Mitte berühren und so den durchscheinenden Äquator unterlagern. Anfangs solide Wülste können später zu Falten der Hirnwandung werden, indem sich der äussere Theil der Wandung mit einstülpt. Die Falten sind in Richtung des Stromes gelegen.

Zum Theil ähnliche, aber natürlich nicht polar localisirte Veränderungen der Hirnwandung erhält man ohne Durchströmung, jedoch viel langsamer, wenn man die Hirnblase aufschneidet und die verwendete wässerige, mit wenig $^1/_2$ procentiger Kochsalzlösung versetzte Menstruumflüssigkeit eindringen lässt. Hiedurch wird die Hirnwandung unter Quellung von innen aus trüb.

Das Herz reagirt langsamer als das Gehirn und schlägt gewöhnlich noch, wenn schon am Hirn die Polfelder entwickelt sind.

Auch die Allantois liess deutlich polare weissliche Trübung erkennen, besonders ausgesprochen auf der Höhe der nach aussen vorspringenden direct bestrahlten Falten, in den Furchen nicht deutlich. Ist die Allantois prall gefüllt, so sind die Polfelder etwas deutlicher umgrenzt, und daher auch ein parallel contourirter Äquator eher zu erkennen; aber nie

ist der Übergang vom trüben Polfeld zum durchscheinenden Äquator ein so plötzlicher wie am Gehirn desselben Embryos.

### Huhn *(Gallus domesticus).*

Ferner reagiren sehr gut Hühnerembryonen von $2^1/_2$ bis 7 Brüttagen auf den Wechselstrom, während die schon früher geprüfte Keimscheibe keine Polfelder hatte erkennen lassen. Da dieses Material gut durchscheinend ist und fast zu jeder Zeit beschafft werden kann, so wurden an ihm die Beobachtungen etwas weiter ausgedehnt, als dies an den Embryonen der drei Eidechsen möglich war. Die Embryonen wurden in einhalbprocentiger Kochsalzlösung von 35°—39° C. durchströmt. Schon nach 3 bis 5 Minuten tritt an jeder Polseite der Hirnblasen eine scharf umgrenzte Trübung der Wandung, ein deutliches Polfeld auf, welches wieder je nach der Lage des Embryo zu den Elektroden verschieden situirt ist, wie dies bereits von den Eidechsen-Embryonen geschildert worden ist.

Die durchscheinende Beschaffenheit gestattet, mit schwachen Objectiven, Zeiss *A* und *C*, zu beobachten, und lässt erkennen, dass es die innere Schicht der Hirnblasenwandung ist, welche trüb wird. Bald entstehen im Bereiche der Polfelder, besonders am Mittelhirn, ausgesprochene, wieder in Stromrichtung gelegene Wülste und Falten der Wandung, siehe Fig. 20, und zwar vorzugsweise nach innen gegen den Binnenraum zu; während der scharf begrenzte Äquator jeder Hirnblase klar durchscheinend und ungefaltet bleibt, und zwar klarer durchscheinend als der bezügliche Theil des bei jedem Versuchsbeginne zum Vergleiche in 37—39° C. warme gleiche Kochsalzlösung eingelegten gleichalterigen Probe-Embryos. Letztere werden allmälig etwas trüb, während die durchströmten Embryonen zunächst durchscheinender werden, als sie waren, soweit sich nicht Polfelder an ihnen bilden. Erst nach einer Viertel- bis halben Stunde breiten sich die Trübungen der durchströmten Embryonen auch über die Äquatortheile aus und werden etwas hyalin; damit wird der durchströmte Embryo nicht durchströmten, in nicht mit Salz versetztem Brunnenwasser liegenden Embryonen ähnlich, welche allgemein trüb, etwas hyalin schimmernd werden, aber ihre ungefalteten Hirn-

wandungen behalten. Die Hirnwulstungen oder Faltungen der durchströmten Embryonen bilden dann einen leicht sichtbaren Unterschied. An in halbprocentiger Kochsalzlösung ohne Durchströmung liegenden Embryonen dagegen werden viele verschiedene Schichten trüb, andere bleiben Tage lang durchscheinend, so dass die Differenzirung viel mehr sichtbar wird, als im Leben und als an elektrisirten Embryonen.

Die polaren Trübungen finden sich wieder auch an der basalen Seite des Gehirns in entsprechender Weise, obgleich hier die Hirnwandung nicht so frei liegt wie dorsalerseits, sondern vom Kieferbogen, vom Mittelblattgewebe und vom Kopfdarm bedeckt ist. An dem dünnen Dach des vierten Ventrikels ist die Trübung nur an den Rändern ganz deutlich.

Die primäre Augenblase reagirt wie das Gehirn. Die secundäre, schwarz pigmentirte Augenblase reagirt sehr träg mit Faltungen und Abschnürungen, besonders an den Polen, und mit Verfärbung und Hellwerden, gleichfalls besonders an den Polseiten, siehe Fig. 20. Doch entstehen keine scharf abgegrenzten Polfelder und dem entsprechend auch kein solcher Äquator. Die Linse zeigt auch Veränderungen. Die Wandung der Gehörbläschen wird gleichfalls trüb, eventuell gefaltet, aber wieder nur mit undeutlicher polarer Begrenzung der Veränderung. Auch das Rückenmark liess in seinem cephalen Theil polare Trübung, aber wenig deutlich erkennen.

Manchmal glaubte ich auch polare Trübung im freien Theil des äusseren Keimblattes, im äusseren Überzug des Körpers zu erkennen; doch war die Abgrenzung keine scharfe und ist bei der Zartheit dieser Epithelschicht das Urtheil unsicher. Nur ist eine starke, jedoch wie bei den Eidechsen-Embryonen, nicht deutlich polar begrenzte Trübung des Epithels der Extremitätenstummel, sowie der sehr direct von Stromfäden getroffenen Oberflächentheile der Schlundbögen zu erwähnen.

An jungen Embryonen von 2—$2^1/_2$ Tagen, an denen mit dem Mikroskop ohne vorherige Mikrotomirung der Kopfdarm sichtbar ist, sah ich eine starke, in manchen Fällen deutlich polar localisirte Trübung seines Epithels, also des Entoblast. Das Epithel der Rachenmembran und der inneren Seiten der

Schlundbögen ist auch ohne Durchströmung schon trüb; diese Trübungen aber werden erheblich verstärkt bei geeigneter Lage der Elektroden. Auch andere stark durchstrahlte Theile des Entoblast, besonders der vorspringende Umschlagsrand der vorderen Darmwand zum Dottersack, werden bei Durchströmung in geeigneter Richtung auf den Polseiten deutlich trüb. An dem noch S-förmigen Herzen wird gleichfalls auf den Polseiten eine Trübung durch den Wechselstrom hervorgebracht. Weiterhin entstehen an den Seitenplatten des mittleren Keimblattes, sowie an den Ursegmenten des Kopfes, Halses und vorderen Rumpfes polare Trübungen. Manchmal bekommt jedes Ursegment je eine, bei Längsdurchströmung proximale und distale, weisslich trübe Grenzscheibe, bei Querdurchströmung ein mediales und ein laterales weisses Feld; andere Male ist die polare Localisation der Trübungen undeutlich. Einmal sah ich nach einer nicht bis zur Polfeldbildung an den Ursegmenten fortgesetzten Durchströmung innerhalb einer Stunde an der ganzen lateralen Seite jedes Rumpfsegmentes ein schmales Stück sich abschnüren und einige davon sogleich mit dem davor und dahinter liegenden Stück zu einem einheitlichen Strang sich verbinden. Erwähnenswerth ist, dass vor der Abschnürung jeder laterale Rand des Ursegmentes sich wie durch transversale Einschnitte, welche aber wohl durch Umordnung der Epithelzellen bedingt waren, sich in 4 oder 5 Sprossen sonderte, dass diese sich vom Ursegment abschnürten und dann zu dem Längsstrang sich vereinigten. Es ist die Bildung des Urnierenganges, die ich da direct von der Dorsalseite des Embryo aus beobachtet habe; ob dieselbe durch die elektrische Behandlung beschleunigt war, oder ob sie für gewöhnlich so rasch verlauft, müssen erst weitere Beobachtungen darthun.

Im Bereiche der polaren Trübungen der Ursegmente scheint der Zellverband gelöst, denn man sieht mit Zeiss *C* nur noch viele Zellkerne von 7 $\mu$ Grösse; also hat wohl Framboisia interna stattgefunden, wie beim äusseren Epithel der Frosch-Embryonen. Ähnliches sieht man auch an den Polfeldern von Stücken des Rückenmarkes und Gehirnes, sowie an der Chorda dorsalis; doch ist Genaueres erst nach der Mikrotomirung der Objecte festzustellen. Dies gilt auch

allgemein für die zwischen den epithelialen Gebilden gelegene Bindesubstanz, an welcher ich in frischem Zustande keine Veränderung wahrnehmen konnte. In getrübten Stellen des Entoblast sieht man schon mit Zeiss *C* viele glänzende Kügelchen von 1·4—3·5 μ Grösse. Diese sind es wohl, welche die Trübung bedingen.

Am Mittelhirnbläschen entsteht auch manchmal eine besondere Niveaulinie, welche dunkler ist als der benachbarte Theil des Polfeldes, dessen Grenze sie darstellt.

Der Äquator beträgt bei der angewandten Stromstärke an der Mittelhirnblase etwa $^1/_8$ der Ausdehnung des Gebildes in Richtung des Stromes; bei den beiden Grosshirnbläschen ist er breiter. Die Äquatoren der Mittelhirnblase, der Zwischenhirnblase und der Grosshirnbläschen sind nicht einander parallel, sondern es ist, wie bei den schief zur Stromrichtung stehenden Gallenblasen der Kaninchen, eine Ablenkung des Äquators von der Niveauflächenrichtung des Menstruums nach der grössten Ausdehnung der bezüglichen Blase wahrnehmbar; dies gilt daher besonders für die Grosshirnbläschen und für das Zwischenhirn, siehe Fig. 20. Es gelten hier überhaupt die früher von der Localisation der Polfelder an Froscheiern und -Embryonen und an Gallenblasen aufgestellten Regeln von der directen Bestrahlung und vom Stromschatten.

Das das Hirn umgebende, selber nicht erkennbar reagirende differente Gewebe beeinflusst nicht die Anordnung der Polfelder an den von ihm eingehüllten Organen; die Hirnblasen verhalten sich, als ob ihre bestrahlten Formen unverhüllt da lägen. So liess auch die Einhüllung in das Amnion keine die Localisation alterirende Wirkung erkennen, von einer geringen Verzögerung der Polfeldbildung abgesehen, welche ich zu bemerken glaubte.

Am Herzschlauch des Hühnchens bilden die beim Durchströmen sich trübenden Theile den äussersten Theil der Wandung und stellen, bei Zeiss *C* gesehen, eine gelbliche, dichte, die einzelnen Zellen nicht mehr recht erkennen lassende Schicht von zum Beispiel 21 μ dar, während man an den nicht polarisirten Stellen der Rinde die einzelnen 7—14 μ grossen Zellen deutlich unterscheiden kann. Die polarisirten trüben

Stellen scheinen aus dicht gedrängten Zellkernen von 7 μ Grösse zu bestehen. An einem bloss durch Liegen in warmer, $^1/_4$ procentiger Kochsalzlösung getrübten Herzschlauch war diese Schicht nicht auffindbar.

Alle bisher durchströmten Gebilde, mit Ausnahme der Stücke von Froschembryonen, waren durch gerundete oder auf andere Weise nach aussen vorspringende Flächen begrenzt. Es ist daher die Vermuthung zu prüfen, ob diese Gemeinsamkeit der Formen nicht vielleicht Veranlassung zu der gefundenen Gemeinsamkeit in der Localisation der Veränderungen auf zwei durch einen unveränderten Äquator getrennte Polfelder ist. Da in den Hirnblasen Hohlgebilde mit nicht collabirender Wandung vorhanden sind, war Gelegenheit gegeben, diese Vermuthung zu prüfen.

Ich zerschnitt daher den Kopf von Hühnerembryonen und liess in die offene Höhlung des Vorder- und Mittelhirns den Strom direct eintreten. Es zeigte sich, dass jetzt nicht etwa ein trüber Polring am offenen Rande, eine Polkappe am blinden Ende und zwischen beiden ein unveränderter Äquator, an dem eine halbe Kugelschale darstellenden Gebilde entstanden, sondern das ganze bestrahlte Gebilde wurde trüb. Zugleich sah man jetzt sehr deutlich, dass nur die innere Schicht der Hirnwandung sich trübt und zunächst allein die wieder in Richtung des Stromes gelegenen Wülste bildet. Ist dagegen das direct in seine Höhlung bestrahlte Hohlgebilde relativ lang, sackartig, dann sieht man, dass die Umgebung des Einganges und der Fundus viel trüber werden, als der zwischen ihnen gelegene mittlere Theil. Wird aber ein so gestaltetes Hohlgebilde parallel der Schnittfläche durchströmt, so reagirt es, als wenn es noch geschlossen wäre, also wie früher beschrieben.

Ein zwei Tage bebrütetes Hühnerei wurde uneröffnet in der Längsrichtung des Embryo durchströmt und danach der, abgesehen vom Gehirntheil, noch flach ausgebreitete Embryo herausgenommen. Er hatte trübe Polfelder an der bestrahlten Seite des vorderen Endes des Gehirnes, dann einen quergestellten trüben Streif im Bereiche des Rückenmarkes hinter dem Nachhirn, entsprechend einer zufällig daselbst vorhandenen Biegung, deren Oberfläche von Stromfäden getroffen werden konnte,



ferner Trübung des Entoblast an der Umschlagsstelle desselben vom hinteren Ende des Vorderarmes zum Dottersack. Besonders an den trüben Stellen zeigten auffallend viele Zellen bei hoher Einstellung des Systems Zeiss' Immers. II zwei matte, annähernd den Elektroden zugewendete Felder, die durch einen hellen, homogen erscheinenden Äquator getrennt waren; jedoch habe ich in keinem anderen Falle, selbst nicht nach 6 Stunden langer Durchströmung ganzer Hühnereier solche polaren (?) Trübungen am Embryo und solche scheinbar polarisirten Zellen wieder aufgefunden. Nach Zerreissung des Embryo wurden alle Zellen der Rissfläche, sowohl der Chorda, wie des Rückenmarkes kugelig. An den trüben Stellen fanden sich zahlreiche Körnchen zwischen den Zellen und bildeten wohl die Ursache der Trübung. Auch die noch innerhalb der Chordascheide befindlichen Zellen der Chorda dorsalis dieses Embryos zeigten sich nach dem Durchströmen gerundet, hatten also Framboisia interna gebildet; zum Theil hatten sie unter Aufnahme von Flüssigkeit zugleich ein bis etwa zum Neunfachen des Normalen gesteigertes Volumen angenommen.

Weitere Aufklärung über die Gestaltungsursache des Polfeldes gewährten die noch ganz oder fast ganz platten, jüngeren Hühnerembryonen.

An Stücken von einem bloss 40 Stunden lang bebrüteten Embryo wurde deutlich, dass die polaren Trübungen an den gegen die Elektroden gewendeten Flächen oder Kanten begannen, und auch an den direct bestrahlten Theilen von Krümmungen des Medullarrohres, sowie des Ektoblast, auftreten.

Nur 20 Stunden, ja erst wenige Stunden bebrütete Keimscheiben, welche früher bei plattem auf dem Boden liegen nicht reagirten, bildeten nach dem Zusammenfalten an dem gegen die Elektrode gewendeten Umbiegungsrande schwache, nach dem Wiederausbreiten noch sichtbare Trübungen, besonders aber vorspringende Buckeln des Ektoblast, ähnlich denen des Gehirnes der älteren Embryonen, aber kleiner, und zwar entwickelte von zwei parallel neben einander liegenden Falten jede einzelne zwei durch einen besonderen Äquator getrennte Polfelder, entsprechend den den Elektroden zugewendeten beiden Seiten. Auch in der Area opaca trübte sich

der Ektoblast etwas, wenn auch nicht so deutlich als auf der Zona pellucida und dem Embryo.

Auf den galvanischen Strom von 12 Bunsen'schen Elementen reagirten die Hühnerembryonen zum Theil noch stärker, als auf den für gewöhnlich verwendeten Wechselstrom.

An Hühnerembryonen von 5—7 Brüttagen entsteht zuerst wieder, wie beim Froschei, das anodische Polfeld, welches schon nach einer Minute am Mittelhirn stark ausgeprägt, nach 4 Minuten schon gefaltet ist. Drei Minuten nach dem Beginne der Durchströmung trat das kathodische Polfeld auf, aber zuerst nur an den in der Nähe der Kathode liegenden Embryonen. Ähnliches zeigte sich auch an den anodenwärts liegenden Embryonen bezüglich des positiven Polfeldes, jedoch in minderem Maasse.

Für die Lage der Polfelder gilt das für den Wechselstrom Mitgetheilte. Schon nach 5 Minuten war die Wirkung im anodischen Polfeld so stark, dass einige der Falten der Hirnwandung, welche auch hier wieder in Richtung des Stromes lagen, aufplatzten.

Auch die secundären Augenblasen reagiren wieder stark; die hell gewordenen Polfelder sind hier zum Theil besser vom schwarzen Äquator abgegrenzt als beim Wechselstrom, und zeigen zum Theil auch Faltung in Richtung des Stromes.

Ganz evident ist beim Gleichstrom die Wirkung auf den äusseren Körperüberzug; der Ektoblast wird geradezu weiss, wo er direct bestrahlt wird. Besonders stark ist diese Veränderung wieder an den Extremitäten, deren Polfelder zwar auch hier nicht deutlich abgegrenzt waren, aber doch einen Äquator geringerer Veränderung zwischen sich zu haben schienen. Auch das bestrahlte Epithel der Kiemenbogen wird besonders stark weiss, und die Allantois ist deutlich polarisirt. Die den Boden des Gefässes berührenden, oder ihm sehr nahen Seiten der Embryonen bleiben durchscheinend; bloss die aufwärts gebogenen, gegen die Elektroden gewendeten Ränder an den Unterseiten bieten noch die Veränderung dar, so dass zum Beispiel ein am Boden liegendes Auge entsprechend



der zugewendeten Elektrode nur ein anodisches, kein kathodisches Polfeld hat.

Bei diesen Versuchen fiel mir wieder, siehe S. 82, auf, dass die Wirkung mit dem Abstand von der Elektrode stark abnahm, indem das anodische Polfeld an den der Anode entfernteren Embryonen später auftrat und schwächer verändert, respective kleiner war, als an den der Anode näheren Embryonen; dasselbe galt in noch stärkerem Maasse für das kathodische Polfeld.

Dieses Verhalten erinnert an eine Beobachtung von Verworrn an einem langen, in Stromrichtung liegenden, mit vielfachen knolligen Verdickungen, versehenen Faden der Lohblüthe, der gleichfalls mit dem Gleichstrom behandelt worden war. Seine Figur 7 auf Tafel IV zeigt, dass an diesem Faden die anodische Veränderung auf den Anodenseiten aller Knollen nicht bloss bis zur Mitte des Fadens, sondern fast in ganzer Länge auf $^9/_{10}$ desselben vorhanden war, dass aber diese Veränderung an Intensität, sowie an Ausdehnung an den einzelnen Knollen von dem Anodenende des Fadens stetig abnahm, und dass an den der Anode nächsten Knollen die anodische Veränderung auch auf der der Anode abgewendeten Seite, an den entfernteren Knollen bloss auf der direct der Anode zugewendeten Seite sich findet. Verworrn[1] sagt darüber S. 276: »Diese Intensitätsabnahme der Verfärbung von dem positiven Pol aus nach dem negativen hinüber scheint darauf hinzuweisen, dass die Wirkung des Stromes an den anodischen Stellen um so schwächer ist, je weiter diese von der positiven Elektrode entfernt liegen, so dass es also an entfernteren Stellen einer längeren Stromdauer bedarf, bis der körnige Zerfall einen makroskopisch bemerkbaren Umfang angenommen hat.« Die mögliche Ursache dieses Verhaltens angehend, so liegt in der langen continuirlichen Ausdehnung in Stromrichtung seitens eines wohl besser als das umgebende Menstruum leitenden Gebildes ein Moment, welches diese Erscheinung der Abnahme der Wirkung mit dem Abstand von der bezüglichen Elektrode durch Aspiration und Vorwegnahme der Stromfäden durch die

[1] M. Verworrn, Pflüger's Arch., Bd. 46, 1889.

der Elektrode näheren Stellen des Gebildes auf eine sehr einfache Weise erklären lässt. Versuche über die wahre Bedeutung dieses Vorkommnisses, die gezeigt haben würden, was es für eine Bewandtniss mit ihm hat, sind von Verworrn, dessen Untersuchung einen anderen Zweck verfolgte, nicht angestellt worden.

Da man Hühnerembryonen fast das ganze Jahr haben kann, verschob ich weitere Versuche über dieses Verhalten und nahm sie erst wieder auf, als leider am hiesigen Orte die befruchteten Eier schon zu Ende gingen.

Es waren bisher runde Glasschalen verwendet worden, so dass das Strombett sich gegen die Mitte stark verbreiterte, also die Stromdichtigkeit abnahm. Dies zu eliminiren, nahm ich bei Wiederaufnahme der Versuche eine oblonge Schale in Gebrauch, welche nur wenig breiter war als die Platinelektroden. In dieser Schale wurden zwei Hühnerembryonen von acht Tagen Brütedauer durchströmt, von denen jedoch der eine Embryo nicht grösser und weiter entwickelt war, als ein normaler Embryo von fünf Tagen, obwohl er noch lebte, wie das schlagende Herz bekundete. Der grössere dieser Embryonen lag nahe der Anode, an die Seitenwand des Glases gelehnt, mit dem Hinterende gegen die Anode gewendet; und dicht neben seinem Kopf wurde der kleine Embryo gegen dieselbe Glaswand gelehnt, auch mit dem Steiss gegen die Anode gerichtet. Bei der Durchströmung wurden zunächst die in der Nähe der Anode liegenden Theile des grossen Embryo trüb, weiss, und zwar die linke Hinter- und Vorderextremität in toto auf beiden Seiten ohne Äquator; auch sah man eine Zeit lang die trüb gewordenen Knorpelstrahlen der Zehen und die trüb gewordene Knorpelsubstanz des Tarsus durchscheinen; ferner wurde der Steiss in toto trüb; vom Rumpf bloss die Anodenseite, desgleichen vom Kopf. Die Kathodenseite des Kopfes und Rumpfes, und der in Richtung des Stromes liegende Hals blieben durchscheinend. Der kleine Embryo blieb im Ganzen hell und erhielt bloss am Dach des Mittelhirns, welches der Kathode am nächsten stand, in Richtung des Stromes verlaufende Wülste, wobei dieser Theil nur wenig trüb wurde und sich dadurch augenfällig von den weissen oder weisslichen Polfeldern des anderen Embryo unterschied. Der

kleine Embryo selbst aber bekam keine deutlichen anodischen Polfelder. Die gegen die Boden- und Seitenfläche gelehnten und die angrenzenden Theile beider Embryonen blieben gleichfalls hell.

Wir haben also in der Nähe der Anode an den Extremitäten anodische Polfelder von starker Intensität der Veränderung, welche letztere sogar beide Seiten erfasste und keinen Äquator erkennen liess; mit der Entfernung von der Elektrode nahm die Wirkung rasch ab und beschränkte sich bloss auf der Elektrode zugewendete Flächen. Ein kathodisches Polfeld war nur an dem der Kathode nahen kleinen Embryo und bloss am nächsten Theile sichtbar; allerdings ist zu berücksichtigen, dass die kathodische Veränderung überhaupt weniger sichtbar ist. Zugleich war noch die Wirkung des Schattens hier sehr deutlich, indem gegen die Glaswand gewendete Flächen der Embryonen unverändert geblieben waren. Da die beiden Embryonen und ihre Theile in Stromrichtung hinter einanderlagen, konnte man denken, die Abnahme der Wirkung mit dem Abstande von den Elektroden beruhe auf Beschattung der distalen Theile. Um diese Vermuthung zu prüfen, respective zu beseitigen, wollte ich drei kleine Embryonen der Art seitlich gegen einander verschoben in die Strombahn zwischen die Elektroden vertheilen, dass sie sich nicht beschatten konnten. Die noch bebrüteten Eier waren jedoch nicht befruchtet und waren zur Zeit (im November) befruchtete Eier hierorts auch nicht mehr zu erlangen, so dass damit diese Versuche ein Ende nehmen mussten.

Zum Schlusse prüfte ich daher noch den kleinen Embryo, der bei seiner Lage in Richtung des positiven Stromes hinter dem grossen Embryo trotz so langer, fast eine halbe Stunde dauernder Durchströmung kein anodisches Polfeld gebildet hatte, indem ich ihn in der früheren Richtung neben die Anode legte; alsbald wurde er ganz weiss auf der Anodenseite, und an der Gehirnbasis entstanden wieder die typischen parallelen Wülste in Richtung des Stromes. Dasselbe mit dem ganz gleich behandelten Kopf des grossen Embryo gethan, ergab jetzt ein ganz anderes Resultat; obgleich er, neben der Anode liegend, in derselben Richtung wie früher durchströmt wurde, verlor er seine anodischen Trübungen, statt sie zu verstärken.

Das interessante Verhalten der anscheinend in gleicher Weise ringsum anodisch veränderten Extremitäten konnte nun gleichfalls nicht weiter untersucht werden.

### Säugethiere.

An Säugethieren wurden bis jetzt nur wenige Versuche gemacht. Ich verfolgte bloss den Zweck zu controliren, ob die bei allen anderen Wirbelthierclassen beobachtete Reactionsfähigkeit der embryonalen Organe hier auch vorhanden sei. Nur an den Gallenblassen wurden wegen ihrer besonderen formalen Qualification einige neue Experimente angestellt.

Was die Eier angeht, so verwendete ich zunächst die Eier der weissen Maus. Diese Eier bieten oft schon ohne Durchströmung ein polarisirtes Aussehen dar, ähnlich demjenigen einzelner Zellen der Tritongastrula, indem Dotterkörner an zwei einander gegenüberstehenden Seiten gelagert sich finden und ein helles, bei zufällig passender Richtung desselben leicht für den elektrischen Äquator aufzufassendes Mittelfeld freilassen. Es ist mir jedoch mit dem Wechselstrom weder an den isolirten Eiern noch an den ganzen Eierstocksfollikeln der Maus gelungen, Polfeldbildung zu veranlassen; und das Gleiche gilt von den Eiern des Kaninchens und Schweines, obgleich die Eier der beiden ersteren unmittelbar nach der Tödtung dem Thier entnommen wurden.

Dagegen bildeten Embryonen der weissen Maus von einem Stadium der ausgeprägten Nackenkrümmung und Andeutung der Zehenstrahlen in den Extremitätenstummeln wieder, ebenso wie die Hühnchen- und Eidechsenembryonen annähernd gleicher Entwickelungsstufe, die Polfelder an den Hirnblasen und am Rückenmark. Auch wird die Oberfläche der Extremitäten wieder besonders weisslich trüb. Somit ist wenigstens auch an Embryonen von Säugethieren diese Reactionsfähigkeit nachgewiesen.

Die Gallenblasen neugeborner oder wenige Tage alter Kaninchen verhalten sich im Wesentlichen gleich denen des Frosches; sie sind aber nicht, gleich diesen, rund, sondern länglich, zwei- bis dreimal so lang als breit. Bei schwachem Strom sieht man deutlich, dass die Polfeldbildung in Form



grüner Flecken an den Polen beginnt, sich von da allmälig ausbreitet, während die erstgebildeten Flecken grösser werden und confluiren. Nach zum Beispiel 5 Minuten langer Durchströmung hatte der Äquator bloss noch eine Ausdehnung von einem Drittel der durchströmten Längsrichtung, und nach weiteren 8 Minuten war diese Grösse nur auf ein Viertel der Länge verkleinert.

Wird eine Gallenblase der Länge nach in so wenig Wasser durchströmt, dass die obere Fläche nicht vom Wasser bedeckt ist, so entstehen die Polfelder blos an dem im Wasser liegenden Theil und sind der Art gestaltet, dass der Äquator nicht parallel wie bei vollkommener Umschliessung der Blase, contourirt ist, sondern sich von unten her allmälig zu der unveränderten, nicht eintauchenden, bloss benetzten oberen Fläche der Blase verbreitert. Dieses Verhalten beweist erstens wiederum, dass nur im Bereich des Ein- und Austrittes von Stromfäden die Veränderung vor sich geht und zugleich, dass bei vollkommener Eintauchung auch von einem höheren Niveau aus Stromfäden gegen die Seitenwand der Gallenblasen convergirend eintreten.

Um zu prüfen, ob die beobachtete Erhöhung der Diosmose im Bereich der Polfelder auch für andere Flüssigkeiten als Galle zur Wirkung gelange, wurden die Gallenblasen von zwei fast erwachsenen Kaninchen durch Unterbindung in je zwei Abschnitte gelegt und dem einen Theil zu seiner Galle noch wässerige neutrale Carminlösung eingespritzt. Nach fünf Minuten dauernder Durchströmung bekam dieser Abschnitt rothe Flecken im Bereiche seiner Polseiten, obgleich die Blasenwandung sehr sehnig war. Die grünen Flecke der anderen Abtheilung ergänzten sich nach Einlegen in leicht mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser sofort zu continuirlichen, scharf gegen den Äquator abgesetzten Polfeldern, während an dem Carmin haltigen, sehnigeren Abschnitte die rothe Fleckung nur wenig deutlicher ward, aber nicht zu continuirlichen Polfeldern confluirte.

Um zu studiren, wie sich ceteris paribus die Breite des Äquators bei ungleicher absoluter Grösse der durchströmten Gebilde verhält, unterband ich wieder Gallenblasen

vier Wochen und darüber alter Kaninchen im Verlaufe ihrer Länge. Zugleich beabsichtigte ich, die Wirkung des Schattens, den diese nahen Abschnitte vielleicht auf einander werfen, kennen zu lernen.

Bei Längsdurchströmung einer solchen, an ihrem stumpfen Ende zur Kugel abgeschnürten Gallenblase mit schwachem Strom entstand zuerst am freien, spitzen Ende der Blase, dann am freien Theile der Kugel je ein Polfeld, nicht aber an den neben der Einschnürung liegenden gewölbten, einander zugewendeten Flächen; selbst bei 13 Minuten währender Durchströmung nicht. Erst nach Ansäuerung des Wassers mit Schwefelsäure und erneuter Durchströmung entstanden an diesen Flächen auch Polfelder. Der längere, 9 *mm* lange, zugleich dünnere, also wohl auch dünnwandigere Abschnitt hatte in dieser langen Zeit einen Äquator von 7 *mm*, die Kugel mit 5 *mm* Durchmesser einen Äquator von 1·5 *mm* Durchmesser behalten; woraus deutlich hervortritt, dass das in Richtung des Stromes grössere Gebilde procentisch erheblich kleinere Polfelder gebildet hatte als das kleinere. Dieser Versuch wäre sehr beweisend, weil das längere Stück zugleich dünner und dünnwandiger war, also demnach eher einen procentisch kleineren Äquator hätte erhalten sollen, wenn es nicht zugleich mehr cylindrisch, das andere dagegen kugelförmig gewesen wäre, so dass also die cetera paria in Bezug auf die Gestalt nicht vorhanden waren.

An einer Gallenblase mit dickem Fundus und erheblich dünnerem Ausführungstheil wurde letzterer Theil abgeschnürt und die Gallenblase quer zum Strom gestellt, so dass jetzt beide Abschnitte ihre Rotationsflächen den Stromfäden darboten; da war zu sehen, dass an dem dünneren Abschnitt die Polfelder schon entwickelt waren, als an dem Pol des dickeren erst die ersten Flecken auftraten. Nach 10 Minuten war der Äquator des 2·7 *mm* dicken Theils bloss 1·4 *mm* breit, während er am 4·5 *mm* dicken Abschnitt bloss 3·2 *mm* mass. Dieses Verhalten würde also den an ungleich grossen, unreifen Froscheiern gemachten Beobachtungen vollkommen widersprechen, wenn nicht anzunehmen wäre, dass der dickere Abschnitt der Gallenblase eine seinem grösseren Umfange entsprechende, grössere

Wandungsdicke hätte. Die cetera paria sind leider nicht vollkommen herzustellen.

Nach der anderen Seite aber haben wir in diesen und mehreren entsprechenden Versuchen ein vollkommenes Resultat in einer viel wichtigeren Frage erhalten: an all den in Unterabtheilungen geschnürten Gallenblasen bildet jede Unterabtheilung bei genügend starkem Strom ihre eigenen Polfelder und ihren eigenen Äquator, und zwar dies nicht bloss, wenn die Gebilde im Strom neben einander liegen, wo es selbstverständlich ist, sondern auch, wenn sie in Richtung des Stromes hintereinander sich befinden; nur treten die beiden einander zugewendeten Polfelder erst später auf. Obgleich jede so behandelte Gallenblase ein aus einheitlicher Substanz bestehendes Continuum darstellt, bildet sie also doch vier Polfelder mit zwei Äquatoren; jedenfalls weil sie eine tiefe Ringfurche hat, in welche der Elektrolyt eingreift und von Stromfäden durchsetzt wird. Bei sehr lang dauernder Durchströmung gehen die beiden mittleren Polfelder am Grunde der Furche in einander über. Dann gleicht also die Reaction wesentlich der von Froschembryonen mit einer Einschnürung in der Mitte des Leibes, welche bei Durchströmung auch zwei Äquatoren und ein drittes, sie trennendes Polfeld entwickelten.

In der Tiefe der Furchen zwischen diesen Abschnitten entsteht aber die Verfärbung erst spät, auch an den nicht vom Faden bedeckten Theilen. Diese Stellen befinden sich also in einem Stromschatten. An Gallenblasen, welche in keilförmige Abschnitte geschnürt waren, erhielt auch der Äquator des keilförmigen Abschnittes bei Querdurchströmung keilförmige Gestalt.

Da ich über den Stromschatten etwas mehr zu erfahren wünschte, machte ich einige bezügliche Experimente.

Um zu sehen, ob auch an Stellen, wo der Strom nicht vom Elektrolyten aus in den »Intraelektrolyten« eintritt, sondern beim blossen Durchtritt durch den letzteren eine genügend starke Wirkung entsteht, wurden zwei Kaninchengallenblasen durch zwei Ligaturen mit ihren Langseiten fest gegen einander gepresst und quer durchströmt. Nach acht Minuten langer Durchströmung war in einem Falle an den sich bloss berührenden Endabschnitten die Berührungsstelle weniger gelblich als die

Umgebung, welche ein deutliches Polfeld gebildet hatte. An dem am innigsten zusammengepressten mittleren Abschnitte waren die ausgedehnten Berührungsflächen noch weniger gefärbt und oben von einem nur sehr schmalen freien Polfeld saumartig begrenzt. Die Schattenwirkung war also deutlich. Es war jedoch kein absoluter Schatten, und bei längerer Durchströmung wurden diese Berührungsflächen vollkommen polfarben.

An Gallenblasen, welche noch mit der Leber verwachsen waren, entstanden Polfelder auch an dieser Verwachsungsstelle. Wurde dagegen, um eine nur geringe Schattenwirkung erkennen zu können, die Gallenblase einer Eidechse, in ihrer Leber liegend bloss 45 Secunden durchströmt, so bot sie an dem freien Theil Polfelder dar, die einen parallel contourirten Äquator einschlossen, während im Bereiche der mit der Leber verwachsenen Oberfläche die Blasenwandung noch die frühere blaue Oberfläche gleich dem Äquator besass. Eine beschattende Wirkung der Leber war also vollkommen deutlich. Trotz dieser quantitativen Wirkung vermag jedoch die Leber die Lage des Äquators an der Blase nicht wesentlich zu alteriren. Wenn man nämlich die Leber bloss auf einer Seite der Blase wegnimmt und die andere angewachsene Hälfte der Leber gegen eine Elektrode wendet, so liegt nach genügender Durchströmung der Äquator der Gallenblase gleichwohl in der Mitte derselben wie bei einer freiliegenden Gallenblase.

Die vorliegende Lebersubstanz wirkt also nicht als Polfeld wie die Vorhöfe des Fisch- und Froschherzens bei gleicher Lage, indem sie den Äquator auf dem Ventrikelabschnitt gegen sich hin zu verschieben vermochten. Daraus könnte man vielleicht ableiten wollen, dass die Leber durch den Strom wirklich nicht polarisirt werde, und dass nicht etwa ihr polares Verhalten bloss nicht sichtbar sei; dies wäre aber eine nicht zulässige Schlussfolgerung.

Bei den vorstehenden Versuchen über den Stromschatten lagen die Gebilde, die sich beschatten sollten, immer bloss neben einander. Wurden weiterhin, behufs vollkommener Umschliessung, Tritoneier auf den lebenden Leberlappen eines Kaninchens gelegt, und mit einem andern grossen Leberlappen gut zugedeckt und 15 Secunden mit schwachem Strom

behandelt, so bildeten sie nur ganz schwache Polfelder, etwa wie an den freien Probeeiern nach bloss zwei Secunden langer Durchströmung.

Wurden unbefruchtete Froscheier in die lebende Harnblase des Frosches gethan, also von einer nicht reagirenden Haut vollkommen umschlossen, so bildeten sie bei 9 Minuten langem Durchströmen die Polfelder wie ein freies Ei; wohl weil die Durchströmung für die empfindlichen Froscheier trotz des äusseren Hindernisses viel zu lang gedauert hatte. Dagegen entstanden an der Gallenblase eines jungen Kaninchens, welche in ein Stück Harnblase desselben Thieres, eng umschlossen, eingebunden war, bei 7 Minuten dauerndem Durchströmen nur sehr kleine Polfelder der Art, dass der Äquator 3·5 *mm* Breite von 5 *mm* Organlänge in Stromrichtung besass, während an einer anscheinend gleichen, freiliegenden, ebenso lange durchströmten Gallenblase diese Breite bloss 40$^0/_0$ der Länge betrug. Die lebende Harnblase schwächte also die Stromwirkung erheblich.

Schliesslich wurden reactionsfähige Gebilde in ein anderes, gleichfalls reagirendes Substrat vollkommen eingeschlossen, indem Tritoneier in die schon ziemlich dickwandige Gallenblase eines vierwöchentlichen Kaninchens der Art gethan wurden, dass sie eng von ihr umschlossen waren. Nach nur 5 Secunden dauernder Durchströmung mit geschwächtem Strom hatten sie gleichwohl schon in gewohnter Weise reagirt. Die Stromfäden vermögen also auch nach dem Durchgang durch ein auf sie specifisch reagirendes Substrat sogleich ein weiteres reagirendes Substrat zu alteriren; also wo die Stromfäden auf ein reagirendes Substrat unter geeigneten Nebenumständen treffen, da wird es alterirt, auch wenn dieselben Stromfäden vorher schon gleiche Arbeit geleistet haben.

Dieses Verhalten des Wechselstromes ist jedem Physiker selbstverständlich, und ein besonderer Nachweis erscheint daher überflüssig. Mich veranlasste indess zu dieser Prüfung das beim Gleichstrom beobachtete scheinbar abweichende Verhalten, indem ein der Elektrode näherer grosser Hühnerembryo fast vollkommen die Veränderung des in Stromrichtung hinter ihm liegenden kleineren verhinderte, ja indem trotz gleich-

bleibenden Querschnittes der elektrolytischen Bahn die polarisirende Wirkung mit dem Abstand von der bezüglichen Elektrode abnahm. Da wir gesehen haben, dass solche Wirkungsweise dem Wechselstrom nicht zukommt, werden wir darauf hingewiesen, dass sie kein allgemeines, sondern nur ein mit der specifischen Wirkungsart des Gleichstromes in Zusammenhang stehendes Verhalten ist.

## Nicht morphologisch polarisirbare Organe.

Wenn man an so vielen lebenden Objecten, wie vorstehend berichtet, Monate lang, täglich mit immer wesentlich demselben Erfolg polarer Trübungen oder gröberer, polar localisirter formale Veränderungen experimentirt, so bildet sich unwillkürlich die Vorstellung, diese Reactionsfähigkeit sei eine allgemeine Eigenschaft der lebenden Organe. Um so mehr fällt es daher auf, wenn plötzlich bei einem Objecte keine Reaction eintritt; und man ist zunächst versucht, dies auf eine ungenügende Versuchsanordnung zurückzuführen. Diese Vermuthung hat sich auch für manche Fälle als zutreffend erwiesen, indem sich bei entsprechender Änderung der Anordnung schliesslich noch die Reaction zeigte. So ist es mir schwer geworden, den noch platten Embryo und die secundäre Augenblase des Hühnchens zum Reagiren zu bringen.

Nicht gelungen ist es mir jedoch, mit dem Wechselstrom polare morphologische Veränderungen von keimplasmahaltigen Gebilden hervorzubringen an den Hodencanälchen, an deren isolirten Epithelien und ebenso nicht an den Spermatozoen des erwachsenen Kaninchens, des Täuberich und Frosches; nicht an Eierstockeiern einer erwachsenen Henne, weder an Eiern von 7 *mm* bis herab zu 0·3—0·2 *mm* Durchmesser, desgleichen nicht an Eierstockeiern von 0·2—0·3 *mm* Durchmesser einer Taube, sowie an Eierstockeiern der weissen Maus, des erwachsenen Kaninchens, desgleichen an Eierstockeiern erst einige Wochen alter Kaninchen und an Eierstockeiern des Fisches *Telestes Agassizii*. Von allen diesen Objecten wurden isolirte und noch im Eierstock befindliche Eier durchströmt.

Es wurde in diesen Fällen auch die stärkst mögliche Anordnung: halbprocentige Kochsalzlösung als Elektrolyt, nahe

Elektroden, steter Wechsel der Flüssigkeit, sobald sie 40° C. warm geworden war, versucht; auch stundenlang fortgesetzte Durchströmung in schwächerer, bei grösserem Elektrodenabstand sich nicht über 40° C. erwärmender Lösung wurde in Anwendung gebracht. Von anderen Thierclassen reagirten nicht mit sichtbaren polar localisirten Veränderungen eine Daphne und ihre durch Druck aus ihr befreiten Embryonen, ebenso eine Clepsine, Paramaecien, *Ascaris nigrovenosa;* doch wurde hier die Versuchsanordnung nicht genügend variirt.

Von erwachsenen oder noch jungen Wirbelthieren prüfte ich nach dem allgemeinen Erfolg mit den Gallenblasen aller Wirbelthierclassen zunächst andere blasenförmige, eine diffusionsfähige Flüssigkeit einschliessende Organe in abgebundenen Stücken von nicht über 9 *mm* Durchmesser besitzender Grösse: so die Harnblasen, Schallblasen und Lungen des Frosches, die innere Schicht der Schwimmblase des *Telestes,* die Harnblase des Kaninchens. Die Tunica muscularis (resp. fibrosa der Schwimmblase) wurde abpräparirt und die Blase mit Harn, Wasser, gefärbtem Wasser oder Galle gefüllt, alles jedoch ohne Erfolg. Auch nachträgliches Einlegen in stark verdünnte Chromsäurelösung, welche die Polfelder an wenig reagirenden Embryonen manchmal erst deutlich sichtbar gemacht hatte, so wie in verdünnte Schwefelsäure, die sich bei Gallenblasen so bewährt hatte, blieb ohne Erfolg; es waren keine, durch eine Besonderheit gekennzeichneten Polfelder sichtbar zu machen.

Gleiche Misserfolge ergab die Anwendung des Wechselstromes bei allen anderen Organen halb oder ganz erwachsener Thiere, als: Leber, Milz, Lungen, Flimmerschleimhaut der Mundhöhle, Schleimhaut der Trachea, hyalinem Knorpel, Gehirn und Rückenmark des Frosches; desgleichen, an Leber, Milz, Gehirn, Rückenmark, Flimmerschleimhaut der Trachea des Kaninchens. Das Vas deferens und Stücke der Adductoren des Oberschenkels dieser Thiere contrahirten sich bei Längs- und Querdurchströmung sogleich in toto, jedenfalls weil der Strom zu stark war, da ja Engelmann und Biedermann hier mit schwachen Strömen die polare Erregung nachgewiesen haben. Ich verwandte absichtlich den starken Strom, da es nicht meine Absicht war, hier polar

localisirte functionelle Leistungen, sondern morphologische Veränderungen, etwa Trübung hervorzurufen. Dasselbe Ergebniss zeigte sich an den Organen der Taube; nur bildeten Theile des Drüsenmagens nach der Durchströmung mehr Secret an den gegen die Elektroden gewendeten Kanten und Ecken als im Bereich der Fläche des der Länge nach durchströmten platten Stückes.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass an den Organen der genannten, ganz oder halberwachsenen Thiere die embryonale Fähigkeit zu den beschriebenen polaren morphologischen Reactionen auf den Wechselstrom, wenn sie überhaupt noch vorhanden ist, jedesfalls sehr viel geringer ist als in früher embryonaler Periode; es wäre daher für die verschiedenen Wirbelthierclassen diejenige Entwicklungsperiode festzustellen, in welcher dieses Vermögen zuerst sich stark vermindert oder aufhört zu existiren. Beim Frosch war schon an vier Wochen alten Kaulquappen kaum noch ein deutlich begrenzter Abfall des Epithels, und zwar nur in zusammenhängenden Fetzen statt wie früher in einzelnen Zellen im Bereiche der Polseiten wahrzunehmen, ein sicherer Beweis der verminderten Reactionsfähigkeit der betreffenden Zellen.[1]

Ich erkenne wohl, dass die obenstehend mitgetheilten Ergebnisse noch viele Lücken darbieten und dass daher auch nach der Mikrotomirung der aufgehobenen polarisirten Objecte unsere Kenntnisse nicht ausreichen werden, alle beobachteten Erscheinungen unter sich und mit bekannten allgemeinen Principien in Zusammenhang zu bringen.

Die erwähnten, durch den elektrischen Strom veranlassten, polar localisirten morphologischen Veränderungen sind jedoch grösstentheils deletärer Natur und stehen daher den normalen

---

[1] Bei Anwendung des kräftigen Gleichstromes von 20 Bunsen-Elementen lassen auch Organe des erwachsenen Frosches, wie Leber und Niere, deutliche polare Veränderungen: Trübung auf der anodischen, anfängliche Trübung, dann Aufhellung und Quellung auf der kathodischen Seite erkennen. An der Leber sind beide Polabschnitte eine Zeit lang durch einen deutlich begrenzten, nicht sichtbar veränderten Äquatorabschnitt von einander getrennt. Die Milz und Stücke der Haut zeigen wenigstens deutlich die bekannte aufhellende kataphorische Wirkung auf der kathodischen Seite.

gestaltenden Vorgängen, deren Ermittelung mein Ziel ist, in ihrem Wesen so fern, dass ich nicht beabsichtige, die bezüglichen Versuche fortzusetzen; sondern ich werde eher den im Laufe der Versuche erhaltenen Fingerzeigen, dass der Strom auch die normalen Gestaltungsvorgänge zu beeinflussen vermag, folgen. Bis jetzt haben wir unter den polaren Veränderungen in dieser Richtung blos Wanderung des Rindenpigments und die Abschnürung des Protoplasmas durch Furchenbildung beobachtet; und es müssten sich erst bei der Mikrotomirung Hinweise ergeben, dass diese Furchenbildung in ihrem Vorgange Ähnlichkeiten mit derjenigen bei der normalen Eintheilung besässe, um mich zu veranlassen, ihr ein erneutes Studium und neue Versuche zu widmen.

Wir haben gesehen, dass Eiern und jungen Embryonen der Wirbelthiere eine Reactionsfähigkeit auf den Wechselstrom eigen ist, welche an den Geweben des erwachsenen Thieres nicht mehr sich vorfindet (von der Gallenblase abgesehen, welche zwar stark, aber wohl in qualitativ anderer Weise reagirt). Dieselbe oder eine sehr ähnliche Reactionsweise auf den elektrischen Strom bieten jedoch die Protisten und Coelenteraten dar; eine phylogenetisch gewiss interessante Thatsache.

## IV. Abschnitt.

### Verhalten nicht lebender Körper.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen schliessen manche specielle und allgemeineren Probleme ein.

Da ich jedoch kein Physiolog bin, so muss ich mich darauf beschränken, bloss für das Specifische der Beobachtungen, für die speciellen Gestaltungen der wahrgenommenen polaren Veränderungen die Erklärung, also die ursächliche Ableitung zu versuchen. Es bleibt den Fachmännern vorbehalten, die allgemeineren Probleme, wie das der primären Ursachen der besonderen Wirkung des elektrischen Stromes an den Ein- und Austrittsstellen organischer Körper, der elektrischen Leitung flüssiger Körper, des Wesens der Elektrolyse etc. weiter zu führen und insbesondere zu beurtheilen, wie weit etwa die neuen Thatsachen hiezu eine Handhabe bieten.

Aus dem gleichen Grunde werde ich mich im Folgenden auch bloss solcher Ausdrücke und Vorstellungen bedienen, welche der älteren, sinnlich leichter vorstellbaren Auffassung der Elektricität entsprungen sind, wenn schon an der baldigen Alleinherrschaft der Faraday-Maxwell'schen Auffassungen kaum mehr zu zweifeln ist. Ich bin ferner überzeugt, dass ich auf dem mir fremden Gebiete manchen Umweg gemacht habe, und ersuche daher die Fachmänner um Nachsicht.

Zunächst wollte ich ermitteln, ob in der beobachteten, scharf begrenzten, polaren Localisation der durch den Strom veranlassten Veränderungen ein bloss lebenden Objecten zukommendes Verhalten sich ausspräche.

Über das negative Ergebniss an dicken Tropfen von trübem Gummi arabicum, von Eiweiss und von zerstossenen reifen Eierstockseiern des Frosches bei Behandlung derselben mit dem Wechselstrom ist oben schon berichtet. Dasselbe hat mich nicht gewundert. Dagegen hatte ich erwartet, dass Stückchen von Gelatine, welchemit Phenolphthalleinlösung und ausserdem bei einigen Versuchen mit Glaubersalzlösung getränkt waren und in einer Lösung von Glaubersalz liegend vom Gleichstrom durchströmt wurden, auf der der Anode zugewendeten Seite sich, wenn auch nur wenig, roth färben würden. Aber selbst wenn die Anordnung möglichst verstärkt wurde, indem zwei parallele, mit den Rändern einer kleinen Glasschale verschmolzene, aus dieser Gallerte gebildete Septa in die Strombahn durch den aus Glaubersalzlösung gebildeten, den oberen Rand der Septa nicht erreichenden Elektrolyten eingeschaltet waren, fand auch bei langer Durchströmung keine Spur von Röthung, also keine Abscheidung von Natron an den betreffenden Seiten statt. Die Jonen erhielten also keine Veranlassung, sich auf ihrer Wanderung an diesem geformten Gebilde in bemerkbar werdendem Maasse zu stauen. Auch bei umgekehrter Anordnung, wenn die Phenolphthalleinlösung in den genannten Elektrolyten gethan war, fand an den nicht damit getränkten, reinen oder mit Glaubersalzlösung imprägnirten Gelatinesepten keine Röthung statt, so stark auch an der Kathode die Röthung auftrat. Dasselbe ergab sich, wenn eine lebende Froschleber in einer mit Phenolphthallein versetzten Glaubersalzlösung

zerschnitten worden war, und die Streifen quer in die Strombahn gelegt wurden. Diese Versuchsergebnisse sprechen gegen die Abscheidung von freiem Natron, sei es an der Aus- oder an der Eintrittsstelle des Stromes oder an den Durchtrittsstellen wie der Gallerte sowohl auch thierischer Organe. Die von den Physiologen an- und in den Organen nachgewiesene äussere und innere Polarisation wird also wohl auf eine etwas andere Art vermittelt sein.

Nach diesen vergeblichen Versuchen griff ich zum Quecksilber, um einerseits noch den bildsamen flüssigen Aggregatzustand dem Strome darzubieten und anderseits die Localisation der Jonen auf der Oberfläche des Tropfens beobachten zu können.

An diesem Material machte ich eine Reihe von Beobachtungen, die den Physikern, wenn nicht alle, so gewiss zum Theil bekannt sein werden; da sie aber für die Deutung unserer biologischen Beobachtungen verwerthbar sind, so sollen sie hier mitgetheilt werden.

Das zunächst verwendete Quecksilber hatte schon oft zum Amalgamiren des Zinkes der Batterie gedient, war also stark mit Zink und vielleicht noch in anderer Weise verunreinigt. Als ich später durch die Güte des Herrn Collegen Sennhofer in Besitz von chemisch reinem, frisch aus Zinnober destillirtem Quecksilber gekommen war, zeigte dieses in manchen für uns interessanten Einzelheiten ein anderes Verhalten; weshalb die Versuche mit beiden gesondert dargestellt werden sollen.

Wird ein Tropfen des in der angegebenen Weise verunreinigten Quecksilbers von etwa 4 *mm* Durchmesser in Wasser mit dem Wechselstrom durchströmt, so verlängert er sich in Richtung des Stromes und bildet bei geeigneter Anordnung vier rechtwinkelig zum Strom orientirte Querwülste, deren Oberfläche fortdauernd oscillirt. Bei etwas anderer Anordnung der Elektroden zum Quecksilbertropfen nimmt letzterer Sternform an und kann leicht zum Rotiren nach links oder rechts herum gebracht werden; ganz interessante elektrodynamische Wirkungen, die uns aber nicht weiter angehen.

In 15—20 vol. procentiger Schwefelsäure dagegen tritt keine Gestaltänderung des Tropfens mehr ein, sondern es

bedeckt sich das Quecksilber bei momentanem Stromschluss an beiden Polseiten mit Gasbläschen, und zwischen diesen beiden Polen bleibt ein blanker Äquator. Dieses Bild, welches polarisirten Froscheiern ähnlich sieht, verschwindet rasch, lässt sich aber eine Minute lang fixiren, wenn man der verdünnten Schwefelsäure eine dicke Lösung von Gummi arabicum zusetzt. Durchströmt man länger, so vermehren sich die Gasbläschen rasch der Art, dass sie successive die ganze obere Fläche einnehmen und den anfänglich vorhandenen, von Bläschen freien Äquator zum Verschwinden bringen. An dem auf dem Glase aufliegenden, abgeplatteten unteren Theile des Tropfens kann man durch Spiegelung wahrnehmen, dass auf den Polseiten mehr Bläschen entstehen als nach dem Äquator zu. Die unten entstandenen Bläschen strömen gegen den nächsten Pol zu und dabei bewegen sich die vom Äquator herkommenden fast wagrecht; auf der oberen Hälfte sieht man deutlich, dass die Bläschen in Richtung von Polmeridianen des Quecksilbertropfens oscilliren, unabhängig von der Richtung ihrer gleichzeitigen Locomotion am Tropfen. Mit der Stärke des Wechselstromes und mit der Verdünnung der Schwefelsäure bis etwa auf ein halbes Procent nimmt die Amplitude dieser Oscillationen zu, mit der Grösse der leicht sich vereinenden Bläschen ab. Bei Anwendung eines stark geschwächten Stromes und sehr verdünnter Schwefelsäure entsteht eine regelmässige Circulation der Bläschen innerhalb jedes Quadranten der Oberfläche des Tropfens. Bei schwächstem Strom und schwächster Schwefelsäure entstehen nur wenige Blasen, die um die Mittellinie des Äquators rechtwinkelig zu demselben oscilliren und bei Wanderung der Elektroden dem neuen Äquator entsprechend mitwandern.

Setzt man dem Wasser, in welchem der Quecksilbertropfen stehende Schwingungen bildet, oder bei etwas anderer Anordnung sternförmige Gestalt annimmt und sich dreht, so viel Tropfen Schwefelsäure zu, dass Gasblasen am Tropfen entstehen, so hören mit der Zunahme der Blasenbildung diese Schwingungen zugleich auf, was wohl darin begründet ist, dass jetzt die Oberfläche des Quecksilbers direct in anderer Weise beeinflusst wird. Die Schwingungen des Quecksilbertropfens

hören aber auch auf, wenn am Tropfen und seiner Umgebung sich scheinbar nichts geändert hat, sofern nur eine der beiden, weit vom Tropfen entfernten Elektroden mit Quecksilber überzogen ist, wobei dann an dieser Elektrode ein weisses Pulver gebildet wird. Es scheint also vielleicht bloss das leichteste Geschehen innerhalb einer auf mehrfache Weise reactionsfähigen Strombahn stattzufinden; eine freilich im Speciellen etwas dunkle Vorstellung.

Im galvanischen Strom von zwölf Bunsen'schen Elementen verhielt sich das mit Zink verunreinigte Quecksilber folgendermassen: In schwacher Kochsalzlösung läuft ein Quecksilbertropfen gegen die Anode, um sich mit ihr zu vereinigen, sogar unter Überwindung einer nicht geringen Steigung; wird diese Vereinigung durch stärkere Schiefstellung verhindert, so erkennt man deutlich, dass der Tropfen sich gegen die Kathode zuspitzt und sich durch eine geringe Verjüngung gegen den gerundeten anodischen Theil absetzt; wohl eine Äusserung derselben Wirkungsweise, auf der das Capillarelektrometer beruht. Circulirt die Anode, so folgt dieser Theil im Kreise ihr nach, während der kathodische Theil natürlich seinen Ort nicht verlässt, aber seine Richtung entsprechend den Richtungen der Stromfäden ändert. Die kathodische Spitze des Tropfens zeigt bei diesen Änderungen unregelmässige Ecken, die ich auf Verunreinigung ihres Quecksilbers beziehe; während der anodische Theil immer gerundete Formen darbietet und auch flüssiger zu sein scheint. Die eingeschnürte Stelle hat Niveauflächenrichtung. Bei längerer Durchströmung wurde der anfangs grössere, anodische Theil des Tropfens kleiner unter entsprechender Vergrösserung des eckigen, kathodischen Theiles.

In einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron zeigt sich wesentlich dasselbe Verhalten; nur ist der Zug zur Anode noch stärker, so dass er noch höhere Steigung des Gefässbodens überwindet und leicht den Tropfen zerreisst; nach dem ersten Abreissen eines anodischen Stückes habe ich dasselbe noch ein zweites Mal beobachtet; das kathodische Stück wird an der Oberfläche trüb. In Brunnenwasser spitzt sich die kathodische Hälfte des Quecksilbertropfens nicht zu, sondern

behält ihre Lagerung und Gestalt, während die anodische Hälfte sich etwas gegen die Anode hin bewegt, also entsprechend spitzer wird; diese Gestaltung ändert sich sofort entsprechend dem oben Gesagten, wenn man Lösung von doppelt kohlensaurem Natron derart zusetzt, dass sie zwischen beiden Elektroden ausgebreitet ist. Alsdann wird sogleich die Kathodenseite des Tropfens spitz. Sobald ein Tropfen Quecksilber an die Platinkathode gekommen war, und diese sich damit überzogen hatte, fand beim Stromschluss keine Steigung des freien Quecksilbertropfens gegen die Anode mehr statt.

Ein Tropfen des *chemisch reinen Quecksilbers* wurde zunächst mit dem Strom von zwölf Bunsen'schen Elementen in einer Lösung von *doppeltkohlensaurem Natron* durchströmt. Dabei wandert der ganze Tropfen wieder gegen die Anode hin. Der Tropfen wird oval und zwar mit dem *spitzeren Theil gegen die Anode zu*. Auf der Kathodenseite entsteht ein Beschlag des Tropfens, der gegen die Anodenseite sich hinzieht. Beim Unterbrechen wandert der Oxydbeleg gegen die Anodenseite, um unter ihr zu verschwinden. Beim Schluss tritt der Beschlag von der Spitze des Tropfens gegen die Kathodenseite, so dass die zugespitzte Anodenseite blank ist und durch einen grauen, parallel begrenzten Oxydring von dem stumpfen Kathodentheil geschieden ist. Je näher die Elektroden einander und damit dem Tropfen sind, um so mehr verschiebt sich dieser Gürtel gegen die Kathode, um so mehr spitzt sich die blanke Anodenseite des Tropfens zu; bleibt aber immer noch anodenwärts orientirt, bis bei geeigneter Nähe eine halsartige Einschnürung des Tropfens anodenwärts vom Oxydring stattfindet und weiterhin ein Abreissen eines Stückes unter Hinführung desselben gegen die Anode erfolgt.

Sobald der abgerissene Tropfen die Anode berührt, bekommt er eine gelbe Überzugsschicht; bei erneutem Stromschluss rutscht er langsam gegen die Kathode und rennt nach Berührung derselben manchmal wie angezogen und abgestossen zwischen beiden Elektroden hin und her.

Bei Durchströmen chemisch reinen Quecksilbers in *Wasserleitungswasser entsteht* wesentlich dasselbe. In *sehr verdünnter Schwefelsäure* findet auch dieselbe

Gestaltänderung des Tropfens statt; das zugespitzte Ende ist gegen die Anode gewendet; der Tropfen wandert aber gegen die Kathode (statt wie bisher gegen die Anode). Der Oxydring nimmt die beschriebene Stellung ein, und bei Wanderung mit einer Elektrode um den Tropfen herum folgt der dem wandernden Pole zugewendete Theil des Tropfens der Elektrode, und es wird deutlich, dass der Oxydring im Ganzen immer Niveauflächenrichtung annimmt, wenn schon das Äquatorband bei einigen Anordnungen sich zwar parallel, aber wellig contourirt zeigt. Bei Zusatz von mehr Schwefelsäure entsteht an der Stelle des Oxydbandes ein Kranz von Gasblasen, innerhalb dessen die einzelnen Blasen in Spiraltouren laufen.

Behandelt man den in Lösung von kohlensaurem Natron liegenden, noch von der Behandlung mit dem Gleichstrom her zum Theil mit Oxyd bedeckten, vorher chemisch reinen Quecksilbertropfen in dieser Lösung mit dem Wechselstrom, so erhält man je nach der Stromstärke verschiedene Bilder, welche alle für uns von Bedeutung sind. Bei sehr schwachem Strom und bei blosser Berührung der Flüssigkeit mit der einen Elektrode entstehen auf der Oberfläche des Tropfens mit dem Stromschluss aus den Oxydbröckeln Reihen in Richtung der von den Elektroden ausgehenden Stromfäden, der Art, dass die Oberfläche des Tropfens in zwei polare Hälften getheilt ist, von denen jede mit, den genannten Richtungen entsprechenden Reihen von braunen, schwingenden (?) Flecken bedeckt ist, die sich fortwährend seitlich verschieben und am seitlichen Rande des Tropfens auf die Unterfläche absinken, um dann an der Polseite wieder aufzusteigen. Der sehr schwache Strom bewegt also die auf der Oberfläche des Quecksilbers liegenden Theile noch in Richtung der Stromfäden des ganzen elektrischen Feldes. Je nach der Stromdichte bleibt ein blanker Äquatorgürtel frei oder nicht.

Bei geringer Verstärkung des Stromes durch ein Minimum tieferes Eintauchen der Elektroden oder bei stattgehabter Erwärmung des Menstruum tritt schon eine geringe Convergenz der Bröckelreihen gegen die Polseite des Tropfens ein. Bei tiefem Eintauchen der Drahtelektrode bedecken sich die



beiden Polseiten mit einer geschlossenen Schicht von Oxydmasse, und die so entstandenen Polfelder sind durch Niveaulinien des ganzen Stromfeldes, nicht durch Linien begrenzt, welche um die Pole des Tropfens centrirt sind. Sie schliessen einen blanken Äquator ein. In diesen Polkappen geht Bewegung vor sich; die seitlichen Partieen sinken wieder ab; und wenn nicht gleich Ersatz vorhanden ist, gewinnt es den Anschein, als wäre das Polfeld um den Pol des Tropfens centrirt. Beobachtet man das Absinken, so sieht man die absinkenden Theile aber längs der Niveaulinie über den seitlichen Tropfenrand gleiten und so die normale Grenze der defect gewordenen Polkappe noch markiren. Je kleiner der Quecksilbertropfen im Verhältniss zur Grösse und zum Abstande der Elektroden ist, um so deutlicher tritt natürlich der Unterschied zwischen Niveaulinien des ganzen Feldes und um die Tropfenpole centrirten Linien hervor.

Wird die Stromdichte für den Tropfen durch Näherung der Elektroden verstärkt, so verschiebt sich jederseits die Oxydschicht äquatorwärts, so dass die Pole blank werden; die Oxydbrocken oscilliren jetzt in Richtungen von Polmeridianen des Tropfens und begrenzen sich polwärts mit einer um den Tropfenpol centrirten Linie, gegen den noch blanken schmalen Äquator mit einer annähernd einer Niveaulinie des ganzen Feldes entsprechenden Linie. Je näher die Elektroden einander gebracht werden, um so grösser werden die blanken Polfelder, um so mehr rücken die beiden braunen Bänder gegen einander, schliesslich bis zur Berührung in der Mitte und formiren so deutlich ein dichtes braunes Äquatorband. Dabei sind dann die Ränder dieses Bandes nicht mehr polwärts centrirt, sondern entsprechen Niveaulinien; der braune Äquator ist also jetzt ein durch Niveaulinien begrenztes, gleich breites Band, dessen Theile nicht mehr oscilliren. Bei weiterer Näherung der Elektroden gegen den Tropfen wird dieser Äquator schmäler, bei Entfernung wieder breiter.

Manchmal sieht man beim Stromschluss die beiden, aus fibrirenden Bröckeln bestehenden braunen Niveaulinien sofort in gewissem Abstande von ihren Polen entstehen, darauf in kurzer Zeit einander sich nähern, um dann in constantem, der

Stromdichte entsprechendem Abstande stehen zu bleiben; es entstehen also beim Stromschluss sogleich Polfelder von gewisser Grösse, die bei weiterer Durchströmung allmälig eine Vergrösserung erfahren, also ganz wie es von den Eiern des Frosches und Triton beschrieben worden ist.

Wird ein in starker Schwefelsäure mit dem Gleichstrom behandelter Tropfen reinen Quecksilbers, welcher infolge dessen noch an seiner ganzen Oberfläche mit einer trüben Staubschicht bedeckt ist, in derselben Flüssigkeit mit dem Wechselstrom behandelt, so zieht sich die bedeckende Schicht auf die beiden Polfelder zurück und lässt einen Äquator blank hervortreten. Bald jedoch wird der graue Staub vom Tropfen fortgeführt. Nach dem Zusetzen von Wasser wird beim Durchströmen die ganze Oberfläche des Tropfens trüb bedeckt, und erst bei der Stromunterbrechung sammelt sich der Überzug wieder auf die Polfelder und lässt einen Äquator frei.

Es hat sich also bei der elektrischen Behandlung von Quecksilbertropfen in verschiedenen Elektrolyten eine erhebliche Übereinstimmung der Erscheinungen mit den an Eiern bei gleicher äusserer Einwirkung gemachten Beobachtungen ergeben: Eine Zerlegung der Oberfläche in drei verschiedene Abschnitte, in zwei gegen die Elektroden gewendete Polfelder, welche sich anders verhalten als der von ihnen begrenzte Äquator. Letzterer hat wieder, von vorhandenen kleinen Abweichungen abgesehen, im Ganzen die Richtung der Niveauflächen der betreffenden Stelle des elektrischen Feldes. Im Gleichstrom nahm der unreine Quecksilbertropfen sogar eine Form an, welche der unter der gleichen Einwirkung entstandenen Gestaltänderung des Froscheies etwas entspricht, indem auch bei ihm während der Durchströmung in Kochsalzlösung der der Anode zugewendete Theil gerundet und dicker wurde als der übrige Theil, welcher sich, wie beim Froschei gegen die negative Elektrode verlängerte; die Grenze beider Abschnitte hat bei beiden Objecten die Richtung der bezüglichen Niveaufläche. Besondere Linien am Äquator, welche in ihrer Richtung von Polmeridianen den Richtungen der einige Male beobachteten Pigmentstreifen am elektrischen Eiäquator entsprechen, sowie ein besonderes Verhalten der beiden Grenzen

des Äquators, der Niveaulinien, bei einem Versuche am Quecksilbertropfen vergrössern die Übereinstimmung.

Schliesslich wurde bei einer Versuchsanordnung auch ein Wachsthum der beim Stromschluss sogleich aufgetretenen Polfelder während der Dauer der Durchströmung am Quecksilbertropfen, entsprechend dem Verhalten der Polfelder der thierischen Eier beobachtet.

Diese mehrfache Übereinstimmung in den wesentlichsten Merkmalen der Localisation der durch den elektrischen Strom an lebenden Objecten und am Quecksilber hervorgerufenen Veränderungen scheint auf eine Übereinstimmung auch der Ursachen dieser Localisation in beiden Fällen hinzuweisen, wenn schon der Versuch mit der in Phenolphthallein getränkten Gallerte nicht für einen Antheil der Jonen bei der Polarisation der organischen Gebilde zu sprechen vermag.

Wir haben also ermittelt, dass die scharfe, in Richtung von Niveauflächen umgrenzte Localisation der Reaction auf den Strom keine specifische Leistung der vitalen Substanzen ist. Und mit der Feststellung dieser principiellen Übereinstimmung des Verhaltens bei organischen und einem anorganischen Objecte hätte ich als Nicht-Physiker und Nicht-Physiologe mich vielleicht begnügen können. Doch das Quecksilber ist blos in rundlicher Gestalt zu verwenden; es blieb daher die Frage, ob auch bei den complicirter gestalteten anorganischen und organischen Gebilden eine Übereinstimmung auftritt. Deshalb beschloss ich noch mit festen Metallen, welche sich in jede Gestalt bringen lassen, einige Versuche anzustellen. Und weiterhin verlangte es mich, auch der Ursache der Localisation selber näher zu treten. Dieser letztere Zweck, sowie der Umstand, dass sich bei den festen Metallen einige Verschiedenheiten in der Localisation der Polfelder gegenüber der der lebenden reactionsfähigen Gebilde ergaben, nöthigten zu einer weiteren Ausdehnung der Versuche an diesen Metallen, insbesondere aber zu einem analytischen Vorgehen, so dass an ihnen Experimente mit Formen angestellt werden mussten, denen ich im Gebiete des Organischen zum Theile keine wesentlich gleichen gegenüberzustellen habe, welche somit leicht als nicht hieher gehörig beurtheilt werden könnten.



Die festen Metalle erwiesen sich als sehr geeignet; und die nach den ersten brauchbaren Resultaten vorgenommene Durchsicht der Literatur zeigte, dass bezügliche Erscheinungen schon im Jahre 1880 von A. Guébhard[1] beschrieben worden sind. Er durchströmte mit dem galvanischen Strom blanke Metallplatten in Lösungen von Metallsalzen, ohne die Elektroden in Berührung mit der Platte zu bringen und beobachtete die an beiden Polseiten der Platte entstehenden Niederschläge, insbesondere den der Anode zugewendeten Metallniederschlag. Sein Interesse wandte sich den bei dünnem Niederschlag entstehenden farbigen Linien zu, und er zeigte, dass bei gewisser Anordnung des Versuchs diese Linien äquipotentiale Curven darstellen.

An seine Publication schlossen sich sofort zahlreiche theoretische Erörterungen und Versuche anderer Autoren an, so von E. Mach, L. Ditscheiner, A. Tribe, Roiti, Volterra und Pasqualini, von denen uns jedoch bloss die Mittheilungen der letztgenannten Autoren näher angehen.

Roiti[2] fand, dass auf der Kupferplatte der Metallniederschlag auf der Eintrittseite des Stromes ausgebreiteter stattfindet als der Oxydniederschlag auf der Austrittsseite. Den zwischen beiden Niederschlägen unbedeckt bleibenden Raum leitet er von einem Polarisationsstrom ab, welcher sich vom primären Strom subtrahirt.

A. Tribe[3] dagegen beobachtete an hohlen, in axialer oder äquatorialer Lage zwischen Elektroden in Kupfervitriollösung durchströmten silbernen Röhren, dass der Kupferniederschlag auf der Eintrittsseite des Stromes weniger ausgebreitet ist als der Oxydniederschlag auf der anderen Seite.

---

[1] Guébhard, Adrien. Compt. rend. Bd. 90, p. 984 und 1124. 1880, Bd. 93, p. 403, 582 und 792, 1881, Bd. 94, p. 437 und 851. 1882, L'Electrien, Bd. 2, p. 59—67, 273—283, 429—439. 1881—1882. Journal de Physique, (2) Bd. 1, p. 205—222. 1882.

[2] Roiti. N. Cim. Bd. X, p. 97, 1881.

[3] A. Tribe, Über die Vertheilung der Elektricität auf hohlen Conductoren in Elektrolyten. Phil. Mag. Bd. 16, S. 384—386, 1883.

Vito Volterra[1] berechnet, dass die Linien gleicher Färbung mit den Linien gleichen Potentiales identisch sind für eine Kugel von Blech, sowie unter Umständen für den Abschnitt einer Kugeloberfläche.

Pasqualini[2] hat die Abhängigkeit der Ausdehnung des vom Niederschlag frei bleibenden Raumes von der Stromintensität, von der Natur des Metalles und des Elektrolyten, sowie von der Concentration des letzteren untersucht.

Statt der Metallplatte wurde ein verticaler, in 100 gleiche Grade im Kreise herum getheilter Messing-, respective Kupfercylinder von 28·5 *mm* Durchmesser in möglichst neutraler Zinklösung verwendet. Die Ausdehnung des auf diesen Cylinder niedergeschlagenen Zinkes ist bei gleicher Stromintensität constant und kann etwa 90° erreichen; grösser wird sie kaum auch bei grosser Vermehrung der Intensität; die Ausdehnung des braunen Niederschlages auf der anderen Seite wird fast eben so gross.

Der Winkel $\alpha$ von der Äquatorialebene bis zu den Niederschlägen steht bei constanter Concentration mit der Stromesdichtigkeit in der Relation

$$D\ \alpha \sin \alpha = N$$

wobei $N$ eine Constante ist.

Bei verschiedenen Concentrationen der Zinkvitriollösung von der Leistungsfähigkeit $\mu$ ist $N/\mu$ constant. Nach Volterra ist unter der Annahme, dass die entblösste Stelle von einem Polarisationsstrom herrührt, wenn $R$ der Radius des Cylinders, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$ die elektromotorischen Kräfte dieses Stromes an den Niederschlägen sind:

$$\varepsilon = \frac{4DR}{\mu}(E - K \cos^2 \alpha),$$

[1] Vito Volterra, Sulle figure elettrochimiche di A. Guebhard. Atti della R. Acc. delle Sc. di Torino, Bd. 18. Febr. 1883 und Über die elektrochemischen Bilder auf der Oberfläche eines Cylinders. N. Cim. Bd. 13 p. 119—139 1883.

[2] Pasqualini, L. Über die elektrochemischen Bilder auf der Oberfläche eines Cylinders. N. Cim. Bd. 14, S. 26—38, 1883.

wo

$$K = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2 \sin^2 \varphi}}$$

und

$$E = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-k^2 \sin^2 \varphi}\, d\varphi$$

und $k = \sin \alpha$ ist.

Auch diese Formel wurde von Pasqualini bestätigt. (Referirt nach Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie, Bd.8, 1884.)

Durch die vorliegenden Arbeiten ist das Gebiet noch nicht erschöpfend bearbeitet. Es fehlen noch alle Versuche über das Verhalten beim Wechselstrom; und auch bei Verwendung des Gleichstromes bieten Variationen der Versuchsbedingungen manche auffällige Erscheinung dar, von denen es zweifelhaft erscheinen muss, ob sie durch den von Roiti und Volterra angenommenen Polarisationsstrom erklärbar sind.

Als Nicht-Physiker werde ich mich theoretischer Erörterungen enthalten und mich auf die Wiedergabe meiner Versuchsergebnisse beschränken, soweit sie zum Verständniss der an lebenden Objecten beobachteten Erscheinungen beitragen. Bei diesen Versuchen wurde manche Vermuthung experimentell geprüft, welche von einem Pysiker von vornherein ausgeschlossen worden wäre. Wer jedoch auf biologischem Gebiete arbeitet, wird bald daran gewöhnt, die Richtigkeit jedes scheinbar zwingenden positiven oder negativen Deductionsschlusses vor seiner Verwendung immer erst noch auf ihre empirische Bestätigung zu prüfen, da unsere biologischen Grundsätze zumeist blos Annäherungen an die Wahrheit sind. Auf einem mir fremden Gebiete war diese Vorsicht gleichfalls geboten; und ich denke, es wird aus demselben Grund vielleicht auch manchem meiner Leser die Darstellung dieser primitiven Ableitungen willkommen sein.

Es ist ferner zu erwähnen, dass Mateucci einen Draht in einer feuchten Hülle unter Verbindung der Elektroden eines galvanischen Stromes mit dieser Hülle durchströmt und gefunden hat, dass dann auf Polarisation beruhende Ströme auftreten, welche den elektromotorischen im Nerven gleichen; und L. Hermann hat einen in verdünnter Schwefelsäure liegenden Platin-

draht als »Kernleiter« verwandt. Doch hatten diese Versuche nicht die Ermittelung der specifischen Localisation der Polarisation zum Ziel.

Es entstehen nach obigen Citaten an dem in einen Elektrolyten eingelegten, die Elektroden nicht berührenden Metallstück beim Durchströmen mit dem galvanischen Strom zwei den Elektroden zugewendete Felder oberflächlicher Veränderung des Metalles und zwischen beiden bleibt ein oberflächlich nicht verändertes Gebiet; auf erstere will ich gleich den für die an lebenden Objecten beobachteten polaren Veränderungen eingeführten Namen Polfelder, auf letzteres den Namen Äquator ausdehnen. Der im Elektrolyten liegende, die Elektroden nirgends berührende Körper werde kurz, wenn auch nicht ganz correct, als »Intraelektrolyt« bezeichnet.

Gehen wir nun zu den Ergebnissen der eigenen, vorwiegend, und wo nicht besonders anders bemerkt, stets mit dem Wechselstrom angestellten Versuche über.

Zunächst seien die für Wechselstrom und galvanischen Strom gemeinsamen Wirkungsweisen mitgetheilt.

Die Polfeldveränderung beginnt immer an den den Elektroden nächsten Theilen des Metallstückes, den Polen, und breitet sich von da anfangs rasch, allmälig langsamer aus, um schliesslich stabil zu bleiben. Die Intensität der Veränderung ist an den Polen des Intraelektrolyten am grössten und nimmt von da continuirlich ab; bei lange dauernder Durchströmung nimmt sie derart stetig zu, dass dann auch die Grenzschichte des Polfeldes gegen den blanken Äquator stark verändert ist, so dass also ein greller Contrast, kein allmähliger Übergang zwischen beiden Theilen besteht. Dies gilt natürlich nur, wenn der Elektrolyt nicht schon ohne Strom das eingelegte Metall verändert.

Nach Stromunterbrechung geht bei neuem Schluss die weitere Polfeldbildung nicht wieder erst von den Polen des Stückes aus; sondern sofort mit dem Schluss schreitet auch die Grenze des Polfelds fort. Daher breitet sich auch durch rasch intermittirende Ströme das Polfeld aus; während, wenn jede neue Polfeldbildung an den Polen beginnen und von da sich ausbreiten müsste, es eine Unterbrechungsgeschwindigkeit geben müsste, bei welcher das Polfeld nicht wachsen könnte. Dasselbe

erfahren wir, wenn man nach jeder kurzen Durchströmung das gebildete Polfeld mit Ausnahme seiner Äquatorgrenze mit Putzpulver wegputzt. Bei erneuter Durchströmung sieht man dann das Polfeld sogleich auf Kosten des Äquators sich ausdehnen, obgleich an dem blank geputzten Pol selber die Veränderung von Neuem an den Polen beginnt und den von früher her erhaltenen Rest des Polfeldes noch nicht erreicht hat.

Daraus dürfen wir schliessen, dass die spätere Bildung des mittleren Theiles der Polfelder wohl nur dadurch bedingt ist, dass an diesen Stellen die Zahl der eintretenden Stromfäden bei kürzerer Dauer der Durchströmung zu gering ist, um schon eine sichtbare Veränderung hervorzubringen. Diese Auffassung wird bestätigt dadurch, dass bei Anwendung des Gleichstromes auf Kupfer in Kupfervitriol schon nach einer äusserst kurzen Durchströmung, welche blos ein ganz kleines sichtbar mit Metall beschlagenes Eintrittspolfeld hervorgebracht hat, beim Herausheben gleichwohl schon die ganze Grösse des erst nach viel längerem Durchströmen sichtbar werdenden Polfeldes benetzbar geworden ist, während der Äquator noch, wie vorher die ganze Münze, unbenetzbar ist. Beim Austrittspolfeld dagegen ist die Benetzungsfläche nicht grösser als die jeweilig sichtbare mit Oxyd bedeckte Ausdehnung desselben.

Mit der Zunahme der Stromdichte nimmt auch die relative Grösse der Polfelder zu, also die Breite des Äquators ab, wie dies schon die obengenannten Autoren festgestellt haben. Besonders abhängig ist die sichtbare Grösse der Polfelder von der specifischen Beschaffenheit der Oberfläche. So bilden z. B. von Schrotkörnern, Rehposten und dgl., welche in Kochsalzlösung durchströmt werden, einige derselben ganz schwach veränderte, kleine Polfelder, während an daneben liegenden, gleiches Aussehen darbietenden Exemplaren gleicher Grösse grosse, stark veränderte Polfelder entstehen; diese Verschiedenheit beruht hier wohl nur auf zu geringer Veränderlichkeit der Oberflächenschichte und auf dadurch bedingtem Unsichtbarbleiben der dem Äquator benachbarten Theile des Polfeldes selbst bei längerer Durchströmung. Dagegen ist vollkommen deutlich, dass an ihres Überzuges beraubten, also blanken Rehposten etc. der Äquator viel kleiner wird, als ceteris paribus an noch mit ihrer harten



Oxydkruste versehenen, deren Polfelder auch nach sehr langem Durchströmen mit stark veränderten Rändern einen breiteren Äquator begrenzen.

Wenden wir uns zu den speciellen Ergebnissen der mit dem Wechselstrom angestellten Versuche, so sei zunächst der Einfluss der Gestalt und Grösse des Intraelektrolyten auf die Gestalt und Lage der Polfelder, resp. des Äquators dargestellt und mit der Kugelgestalt begonnen.

Werden Bleikugeln oder Messingkugeln in einem grossen elektrolytischen Felde vertheilt und durchströmt, so bilden die Grenzlinien der Polfelder deutlich die äquipotentialen Curven eines homogenen elektrischen Feldes, gleich den Froscheiern.

Beide Polfelder freistehender Kugeln werden im Wechselstrom gleich gross; nur in unmittelbarer Nähe einer Elektrode tritt eine, wohl von der divergirenden Richtung der Stromfäden abhängige Verkleinerung des dieser Elektrode zugewendeten Polfeldes unverkennbar hervor. Der hier deutliche Unterschied ist aber immerhin so gering, dass es nicht zu verwundern ist, dass ein entsprechendes Verhalten an den von einer dicken, die Beobachtung durch Lichtbrechung erschwerenden Gallerthülle umgebenen und blos 2·5 *mm* grossen Froscheiern nicht sicher festgestellt werden konnte.

Die Grösse der Polfelder steht bei den Metallkugeln der von mir geprüften Dimensionen, ähnlich wie bei den Froscheiern, in einem umgekehrten Verhältniss zur Grösse des Kugeldurchmessers, was aus folgender Tabelle hervorgeht. Die kugeligen Gebilde derselben wurden alle zwei und eine halbe Minute lang in einhalbprocentiger Kochsalzlösung in einer Schale von 63 *mm* Durchmesser, bei 56 *mm* Elektrodenabstand, bei Mittelstellung zwischen beiden Elektroden und constanter Flüssigkeitshöhe unmittelbar nach einander durchströmt. Da die Versuche unmittelbar nacheinander vorgenommen wurden, ist wohl auch die Stromstärke als wesentlich die gleiche anzunehmen.

| | Durchmesser der Kugel | Durchmesser des Äquators | Breite des Äquators in Procenten des Durchmessers der Kugel |
|---|---|---|---|
| Bleikugel mit Oxydüberzug | 6·8 *mm* | 1·3—1·5 *mm* | 20% |
| | 5·7 | 1·7—2·5 | 30 |
| | 2·8 | 1·1 | 40 |
| | 2·0 | 1·0 | 50 |
| | 1·2 | 0·8 | 66 |
| Blanke Bleikugel | 6·8 *mm* | 0·3—0·6 *mm* | 7% |
| | 2·6 | 0·6—0·7 | 24 |
| | 1·5 | 0·5 | 33 |
| Wachskugel mit sogenanntem Silberblatt überzogen | 16 *mm* | 1·5 *mm* | 9% |
| Wachskugel mit Apotheker-Goldblatt überzogen | 16·3 *mm* | 2·8—3·8 *mm* | 18% |
| | 7·0 | 1·5—2·0 | 24% |
| | 4·9 | 1·4—1·5 | 29% |

Wenn auch diese Messungen an sich sehr ungenau sind, so zeigen sie in Folge der starken Variationen der Durchmesser doch die Hauptsache deutlich; und es ergibt sich zugleich, dass Kugeln von kleinerem Durchmesser ceteris paribus einen absolut grösseren Äquator bekommen können als grössere, wie wir das auch an den ungleich grossen, unreifen Froscheiern stark ausgesprochen fanden. Durch lange fortgesetztes Durchströmen wird dieser Unterschied geringer, wie folgende Tabelle, gleichfalls für halbprocentige Kochsalzlösung, aber bei schwächerem Strome zeigt:

| | Durchmesser in Millimeter | Breite des Äquators | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | nach 1 Min. Durchströmung | dieselbe in % des Durchmessers | nach 4 Min. Durchströmung | dieselbe in % des Durchmessers |
| Bleikugel .... | 6·8 | 3·0 *mm* | 44 | 2·2 *mm* | 33 |
| Messingkugel | 7·0 | 2·0 | 28 | 1·85 | 26 |
| » | 2·65 | 1·35 | 51 | 1·2 | 46 |
| » | 1·3 | 0·85 | 65 | 0·75 | 57 |
| » | 1·3 | 0·9 | 69 | 0·75 | 57 |

Ausserdem geht aus beiden Tabellen hervor, dass verschiedene Metalle ceteris paribus verschieden grosse Polfelder bilden, wofür wir ein entsprechendes Verhalten an jedem einzelnen Froschei hatten, indem immer im Bereich des unteren, nahrungsdotterreichen, hellen Abschnittes der Äquator allenthalben gleich schmal war und sich im Bereiche des oberen, mehr protoplasmatischen Bildungsdottertheiles stetig nach oben verbreiterte.

Die Tabellen zeigen für halbprocentige Kochsalzlösung als Elektrolyten folgende Reihenfolge der abnehmenden Grösse der Polfelder an Kugeln von 6, 8—7 *mm* Durchmesser: blankes Blei, Messing, Bleischrot mit Rinde, Apothekergoldblatt. Gelegentlich wurden an metallenen Gebilden einige Beobachtungen gemacht, welche darauf hindeuten, dass sich für andere Elektrolyten, z. B. für schwefelsaures Natron, Salzsäure diese Reihenfolge vielleicht ändern würde.

Dem Polfelde anhaftende Luftbläschen werfen einen starken Schatten, so dass an ihrer Haftstelle und deren nächster Umgebung die Metalloberfläche unverändert bleibt, und in der darauffolgenden Zone das Polfeld geschwächt ist.

Eine zweite an Bleikugeln, in anderer Richtung als die erste, vorgenommene Durchströmung bewirkt Entstehung neuer, entsprechend gelagerter Polfelder, die natürlich im Bereich des früheren Äquators am deutlichsten sind. An Messingkugeln sieht man nach nur kurzer zweiter Durchströmung, dass im Bereiche der neuen Polfelder die beiden Seitentheile des früheren Äquators als scharf begrenzte blanke Niveau-Linien von der Veränderung frei geblieben sind, wie es entsprechend an der Gallenblase des Frosches, hier selbst nach langdauernder zweiter Durchströmung noch der Fall war.

Sind zwei Kugeln in Richtung der Stromfäden unter $1/_8$ ihres Durchmessers einander genähert, so werden die einander zugewendeten Polfelder derselben deutlich kleiner, und zwar um so kleiner, aber zugleich stärker verändert, je näher die Kugeln einander stehen; die einander abgewendeten Polfelder werden um so grösser, derart, dass sie zuletzt mehr als die Hälfte der Kugeloberfläche einnehmen. Berühren sich beide Kugeln mit blanken Stellen, sind sie also leitend verbunden

dann entstehen blos noch die einander abgewendeten, weit über die Hälfte der Kugeloberfläche einnehmenden Polfelder; beide Kugeln also reagiren wie ein einziges Stück. Auch nebeneinander, also in äquatorialer Richtung benachbart liegende Kugeln beeinflussen einander, aber erst bei grösserer Nähe, indem der Äquator beider sich gegen die Stelle grösster Nähe hin plötzlich stark verbreitert, wohl weil die Stromfäden sich hier auf zwei Gebilde vertheilen. Ist die Verbindungslinie einander sehr naher Kugeln schief zur Stromrichtung gestellt, so wird der Äquator gegen diese Stelle hin allmälig breiter, und die beiden Polfelder jeder Kugel werden wieder ungleich gross. Gegen die Berührungsfläche beider Kugeln am Boden erfolgt gleichfalls eine Verbreiterung des Äquators; während beim Froschei, welches durch die Gallerthülle an dieser Berührung gehindert wird, eine solche Verbreiterung fehlte, aber an aus der Hülle befreiten Embryonen deutlich ausgesprochen war.

An den beiden inneren, kleineren Polfeldern einander sehr naher, in Richtung des Stromes hintereinander liegender Messingkugeln bei Durchströmung mit dem Wechselstrom in $^1/_2$procentiger Kochsalzlösung sah ich eigenthümliche Erscheinungen, siehe Fig. 21. An den beiden einander nächsten Stellen ist ein dunkelgrüner, gleichmässiger rundlicher Fleck (1), der mit scharfer Grenze abschliesst; darauf folgt nach aussen ein metallisch gebliebener Ring (2), auf diesen eine braune Zone, welche, nach innen scharf begrenzt, mit starker Veränderung anhebt, nach aussen aber allmälig schwächer wird und so in einen (4) wieder metallischen blanken Hof übergeht. Dieser wird aussen begrenzt durch eine (5) blaugrüne viel breitere Zone, welche nach innen mit starker Veränderung beginnt und nach aussen allmälig an Intensität der Veränderung abnimmt und ihrer Farbe nach dem äusseren Polfeld entspricht. Das dunkle Centrum (Nr. 1) kann auch fehlen; dann wird das Centrum entsprechend Nr. 2 durch eine helle metallische Scheibe gebildet. Auch an Bleikugeln enstehen entsprechende Zonen bei gleicher Versuchsordnung.

Da hier zwei blanke metallische Ringe zwischen den veränderten Zonen liegen, kann also die zonale Färbung nicht blos auf optische Interferenz zurückgeführt werden; und da ich mir

derartiges zonales Verhalten auch nicht aus dem sinusoidalen Verlauf der Phasen meines Wechselstromes ableiten konnte, so prüfte ich noch das Verhalten so naher Kugeln im Gleichstrom, wieder in $^1/_2$ procentiger Kochsalzlösung. Es zeigte sich, dass jetzt die beiden inneren Polfelder nicht wie beim Wechselstrom kleiner wurden, sondern eben so gross, eher sogar ein wenig grösser schienen als die äusseren. An den einander nächsten Stellen beider Kugeln entstanden wieder wie beim Wechselstrom Ringzonen. Am kathodischen, rothbraunen, inneren Polfeld ist in der Mitte eine noch fast blanke, also nur wenig veränderte Scheibe ohne scharfe Ränder, oder das Centrum ist schwärzlich; darauf folgt die stärker veränderte, breite rostbraune Zone, die peripher einen schmalen schwarzgrünen Saum geringer Veränderung zeigt. Das äussere kathodische Polfeld kann auch im Centrum neben seiner rostbraunen Hauptfarbe noch einen deutlichen schwarzen Schimmer haben und zwar in grosser Ausdehnung. Das innere Anoden-Polfeld ist in der Mitte ganz blank; dann kommt ein grün-schwarz gefärbter Ring, der stark anhebt, aber nach aussen allmälig ausläuft; daran schliesst sich die breite Zone des nach dem Aufhören der Bläschenbildung blanken Bläschenfeldes, neben dessen peripherem Rand nach aussen manchmal eine deutliche, verschieden breite Trübung sich findet, besonders oben und seitlich an der Kugel. Das äussere anodische Bläschenfeld zeigt gleichfalls manchmal diese unregelmässig gestaltete Randtrübung, ist aber sonst durchwegs blank, nachdem die Bläschen entfernt worden sind. Die Randtrübung ist offenbar ohne Bedeutung; sie rührt wohl von freien Jonen her, welche von den Elektroden oder vom kathodischen Polfeld aus sich ausgebreitet haben.

Wenn nun auch gewiss der zwischen den beiden einander nahen Polfeldern entstehende Polarisationsstrom an diesen Erscheinungen einen Antheil hat, so bedarf doch die Ursache dieser zonal scharf begrenzten Veränderungen verschiedenster Intensität noch der Aufklärung.

Selbst unvollkommen vom Elektrolyten bedeckte Kugeln bilden, soweit sie in der Flüssigkeit liegen, Polfelder mit äquipotentialen Curven ihrer Äquatorränder, im Unterschied zu dem Verhalten der unvollkommen bedeckten Gallenblasen, bei welchen

die Polfeldgrenzen stark von den Niveaulinien der Stelle des elektrolytischen Feldes abwichen.

Gehen wir zum Verhalten platter Gebilde über, so tritt bei ihnen, im Gegensatz zu den Kugeln, bezüglich der Grösse und Gestaltung der Polfelder deutlich der Einfluss der Höhe der über, respective seitlich vom Intraelektrolyten stehenden leitenden Flüssigkeit hervor, so auch bei runden Scheiben.

Die Erzeugung eines geradlinig parallel contourirten Äquators auf der Fläche von runden Scheiben in runden Schalen bei Mittelstellung des Gebildes zwischen den Elektroden ist ausser von der Höhe der Flüssigkeit noch von mehreren anderen Umständen abhängig. Bei geringem Abstande der platten Elektroden in enger Schale genügt gewöhnlich eine Höhe der überstehenden Flüssigkeit von etwas über dem Radius des Gebildes. Ist bei gleichem Elektrodenabstand die Schale grösser, so ist eine grössere Höhe nöthig, welche bei grösserem Elektrodenabstand noch erheblich vermehrt werden muss. Dabei ist aber am seitlichen Rande der runden Scheibe der Äquator immer noch schmaler als der Äquator auf der Fläche. In dem Maasse als die überstehende Flüssigkeitsschichte niedriger ist (bei gleich bleibender seitlicher Ausdehnung der Flüssigkeit), entsteht in der Mitte des platten Gebildes eine zunehmende Verbreiterung des Äquators, bis bei unbedeckter oder nur eben benetzter oberer Fläche diese keine Polfelder mehr bildet. Dies Verhalten entspricht der centralen Verbreiterung des Äquators an den zwischen Glasplatten flach gepressten Froscheiern, auf deren platte Flächen Stromfäden nur in Höhe der geringen Dicke der gepressten Gallerthülle eintreten konnten. Dasselbe gilt natürlich auch für die Unterfläche platter Gebilde; weshalb diese bei ebenem Boden des Gefässes unverändert bleibt, selbst bei dünnster Substanzlage, wie sie feinste Goldblättchen darbieten: alles Beweise, dass nur der Eintritt des Stromes aus dem Elektrolyten in das Metall und der Austritt in den Elektrolyten, nicht aber die Durchströmung der Oberfläche des vom Elektrolyten umgebenen Metalles die Veränderung des letzteren hervorruft; dass also die an der Ein- und Austrittsstelle entstehenden Jonen eine wesentliche Ursache dieser Veränderungen sind, was allerdings keines Beweises mehr bedurfte.

Mit diesen Verhältnissen im Zusammenhang steht auch der Befund, dass an den Seitenflächen platter Gebilde der Äquator bei oben überstehender Flüssigkeitsschicht oben schmaler ist und gegen den Boden hin sich continuirlich, wenn auch nicht viel, verbreitert. Daraus ergibt sich, dass nicht blos im gleichen Niveau mit dem Objecte, sondern auch aus höheren Schichten seitliche Stromfäden in die Seitenfläche des Gebildes eindringen.

Da die Eier und jungen Embryonen alle gerundete Gebilde sind, und ihr elektrischer Äquator der Mitte nahe liegt, also diejenige Stelle einnimmt, an welcher die Stromfäden eines homogenen Feldes fast tangential zur Oberfläche des Gebildes verlaufen würden, hatte ich daran gedacht, dass dieser ungünstige Einfallswinkel vielleicht an der Entstehung des Äquators einen wesentlichen Antheil habe. Die Beobachtungen an platten Metallstücken, deren ganze obere Fläche, bei geeigneter Lage der Elektroden, parallel zu den Stromfäden eines homogenen Feldes steht, gleichwohl aber grosse Polfelder bildete, zeigten, dass diese Ansicht für Metalle nicht zutrifft; was aber noch keinen Schluss auf die, nur wenig besser als der Elektrolyt leitenden organischen Körper gestattet.

Versuche mit einem gebogenen Stanniolstreifen dagegen ergaben, dass in der Mitte eines der Länge nach, siehe z. B. Fig. 24, durchströmten Metallstreifens ein rechtwinkeliger metallischer Vorsprung von der Höhe der halben, in Richtung des Stromes gemessenen Breite des Äquators vorhanden sein kann, ohne dass dieser Vorsprung verändert wird; daraus scheint zu folgern, dass ihn keine Stromfäden treffen, obgleich die Stromfäden eines homogenen Feldes rechtwinkelig auf ihn einfallen würden. Da sich an dieser rechtwinkelig zur Stromrichtung stehenden Metallplatte auch bei längerer Durchströmung keine Jonen abscheiden, wie es sonst an einer in gleicher Weise, aber frei stehenden Platte geschieht, ist es ein Beweis, dass die Jonen nicht allenthalben in der interpolaren Strecke, sondern nur längs der Stromfäden wandern. Ist die am Äquator vorspringende Platte höher, so bekommt sie jederseits ein eigenes Polfeld, aber nur in der Mitte ihrer beiden Flächen; die Seitentheile und Ränder bleiben als Äquator frei. Stanniol wurde immer in Glaubersalzlösung durchströmt.

Eine ähnliche Reaction tritt auf, wenn ein rechtwinkelig gebogener Blechstreifen mit dem einen Schenkel rechtwinkelig zur Gesammt-Stromrichtung, mit dem andern also längs derselben orientirt ist. Alsdann werden je nach der relativen, aber auch von der Stromdichte abhängigen Länge beider Schenkel verschiedene Befunde erhalten. Der freie Endtheil des Längsschenkels wird wie gewöhnlich verändert. Ist der querstehende Schenkel etwa ein Drittel so lang als der andere, so erhält diejenige Fläche des queren Schenkels, welche gegen den in Richtung des Stromes stehenden Schenkel hin gewendet ist, kein Polfeld, die andere quergerichtetete Fläche dagegen entwickelt, als einer Elektrode nächst liegende Fläche ein kräftiges, ihre ganze Ausdehnung einnehmendes und auch noch auf die Aussenfläche des Längsschenkels eine Strecke weit sich fortsetzendes Polfeld.

Wird der Querschenkel niedriger, so greift sein Polfeld allmälig über die Ränder auf die Gegenseite über, aber mit nur schwacher Veränderung, und schliesslich entsteht auch auf der an letztere anschliessenden Fläche des Längsschenkels ein zugehöriges Polfeld, welches aber immer noch durch eine blanke Stelle an der hohlen Biegungsseite von dem Umgreifungsfelde getrennt ist. Wird der Querschenkel höher, so erhält er (siehe Fig. 25) auf der vorher freigebliebenen Seite ein centrales, die Ränder der Fläche frei lassendes Polfeld; bei weiterer relativer Zunahme des Querschenkels werden unter Wachsthum des centralen Polfeldes auch die Ränder der Fläche mit verändert; der Äquator bleibt aber immer auf dem längs des Stromes gestellten Schenkel, auch wenn dieser bloss einen kleinen Bruchtheil der seitlichen Ausdehnung des Querschenkels bildet; nur setzt sich der Äquator bei sehr kleinem Längsschenkel auf den Seitenrand des queren Schenkels fort.

Bei einem geraden, in Stromrichtung und, wie in allen unseren Versuchen, wenn nicht anders erwähnt, mitten zwischen den Elektroden liegenden, Stab findet sich beim Wechselstrom der Äquator in der Mitte der Länge des Stabes. Dies ändert sich, wenn ein Theil des Stabes rechtwinkelig abgeknickt wird; der neue Äquator liegt dann nahe der Mitte des jetzt noch in Richtung des Stromes gestellten Schenkels, aber etwas, und zwar

auf der Aussenseite weniger als auf der Innenseite des Winkels, gegen den Querschenkel hin verschoben; siehe Fig. 25. Der Querschenkel, dessen Theile ja alle in fast denselben Niveauflächen liegen, hat also einen viel geringeren Einfluss auf die Lagerung des Äquators als der viele Niveauflächen durchsetzende Längsschenkel, obwohl ersterer von viel mehr Stromfäden getroffen wird.

Ein Übergreifen des einer Elektrode zugehörigen Polfeldes auf eine dieser Elektrode abgewendete Fläche findet bei metallenen Intraelektrolyten auch schon unter einfacheren Verhältnissen statt, z. B. an einem Ring; da sieht man deutlich, dass die Polfelder anfangs bloss auf den gegen die Elektroden gewendeten Aussenflächen entstehen, dann allmälig um die Ränder des Ringes herum etwas auf die Innenseite übergreifen, und zwar natürlich in der Nähe der Äquatorgegend am geringsten, in der Nähe der Pole am weitesten. Es gehören also hier, infolge ihrer Lagerung in der Nähe z. B. der rechten Elektrode, zum rechten Polfeld Flächentheile, welche ihrer Richtung nach am directesten von der linken Elektrode aus bestrahlt werden könnten.

Dies Übergreifen eines Polfeldes auf eine Gegenseite der Hauptfläche, welches wir in geringerem Maasse schon an zwei leitend verbundenen Kugeln gesehen haben, lässt erkennen, dass bei den Metallgebilden an dem für die Stromfäden eines homogenen Feldes im Schatten liegenden Theile der Oberfläche ein wirklicher Stromschatten, wie wir ihn an grobgefurchten Eiern und Embryonen kennen gelernt haben, nur rasch vorübergehend vorkommen kann. Wenn man z. B. einen platten Stern aus Metall durchströmt, so bekommt er nur zwei Polfelder; und die Polfeldbildung beginnt zwar auf den gegen die Elektroden gewendeten Flächen der Zacken, so dass anfangs ein Schatten auf den den Polen zum Theil näheren, aber abgewendeten Seitenflächen der Strahlen liegt; während von den Polen entferntere, aber den Elektroden zugewendete Flächen schon verändert sind. Die Veränderung greift aber rasch auch auf die im Bereiche der beiden Gesammtpolfelder des Gebildes liegenden, von der nächsten Elektrode abgewendeten Flächen über; und zwar wird dies wieder rascher an den den Polen näheren als an den dem Äquator benachbarten Stellen sichtbar, an welchen wohl die Stromfäden relativ spärlicher sind. Die in der Tiefe zwischen den Zacken

gelegenen Stellen dagegen bleiben, wie in der Tiefe der Furchen an Embryonen, lange Zeit unverändert, jedenfalls infolge des vorher schon erfolgenden Übertrittes der Stromfäden in die seitlichen Wandungen der Furche. Dies ist somit ein Schatten durch Wegleitung der Stromfäden von anderen Theilen des Intraelektrolyten; aber die Wegleitung geschieht letzteren Falles bereits im Elektrolyten.

Wird ein eben und blank geschliffener Kupferkreuzer in $^1/_5$—$^1/_{10}$ gesättigter Glaubersalzlösung mit dem Wechselstrom durchströmt, so entsteht manchmal mit den benetzbar werdenden, gelben oder grünen Polfeldern zugleich eine orangenfarbene Trübung zwischen beiden, also im Bereiche des breiten Äquators, welche nicht benetzbar ist und jederseits durch eine gleichfalls nicht benetzbare, blank gebliebene Niveaulinie vom Polfeld getrennt ist. Mit dem Wachsthum der Polfelder werden diese blanken Niveaulinien einander genähert, auf Kosten des mittleren, vorher trüben Äquatorfeldes. Die Bildung unveränderter Niveaulinien ist also ein besonderer, sogar schon bestehende Veränderungen aufhebender Process. Der Äquator einer 18·3 *mm* grossen Kupferscheibe war in der Mitte breiter als am Rande, obgleich die Flüssigkeit über der Münze 20 *mm* hoch stand, was zur Bildung paralleler Contouren in anderen Verhältnissen übergenug gewesen wäre. Dies hängt wohl mit geringerer Leitungsdifferenz zusammen, zufolge deren wohl auch der Äquator schon an sich sehr breit blieb. Die Polfelder hatten eine besonders gefärbte, aussen schwarze, innen orangefarbene Grenzlinie gegen den Äquator. Das Anlaufen des mittleren Theiles des Äquators, so wesentlich es für die Bekundung besonders sich verhaltender Niveaulinien ist, hängt nur von Nebenumständen ab; denn es bleibt manchmal bei scheinbar ganz derselben Versuchsanordnung aus. Ich erhielt es häufiger, wenn die Münze nicht eben erst frisch geputzt, sondern vor dem Durchströmen ein wenig angelaufen war.

Ebenso treten Verschiedenheiten hervor bei einer zweiten, rechtwinkelig zur ersten stattfindenden Durchströmung der Kupferplatte. Dabei erhält man z. B. zwei weitere grüne, an die vorherigen sich anschliessende Polfelder, und von den vier Ecken des übrigbleibenden quadratischen

Äquators gehen vier hellere Linien in diagonaler Richtung ab. Nach dem Abwischen zeigt sich an diesen Linien das Metall noch fast blank, was sich aus einem unten mitgetheilten Befunde bei rechtwinkelig zu einander erfolgenden Durchströmungen mit dem Gleichstrom erklärt, wo jedoch bloss eine solche schiefe Niveaulinie gebildet wurde. Dass hier vier solche Linien entstehen, ergibt sich dann wohl aus den vierfachen Stromrichtungen des gekreuzt angewandten Wechselstromes.

Nach weniger lang dauernder primärer Durchströmung als im eben erwähnten Falle wird bei der secundären, rechtwinkeligen Durchströmung der neue Äquator viel dunkler, orange; die neuen Niveaulinien sind einander parallel und werden selbst im Bereiche des primären, orangefarbenen Äquators blank, kupferfarbig unter Rückbildung des Orange; im Bereiche der gelben, primären Polfelder dagegen sind sie schwärzlich, und allmälig wird der äussere Rand hell, der innere schwarz, als wenn die schwarze Substanz gegen den Äquator zu verschoben wäre, ähnlich also, wie es oft an dem Pigment in der Rinde des Froscheies der Fall war. Nach dem Abwischen sind auch diese Theile der Niveaulinien wieder heller als die Umgebung, ja fast blank; also hat auch hier eine Rückbildung der primären Veränderung, welche das Metall trüb machte, stattgefunden. An den Niveaulinien findet also zweifellos eine besondere Einwirkung statt. Die primären Polfelder sind auch im Bereiche des von den Niveaulinien umgrenzten secundären Äquators stark verändert worden, so dass dieser also gleichfalls wieder nicht als indifferente Zone aufzufassen ist.

Bei längerem Durchströmen von kupfernen Gebilden mit dem Wechselstrom in durch den Strom siedender 1% Kochsalzlösung wird die Grenzlinie des Polfeldes immer schärfer und dunkler; der Äquator bekommt einen schwärzlichen Hauch bis auf jederseits eine, seinen Rand bildende, allenthalben gleich breite helle Niveaulinie.

Wurde Kupferdraht in warmer verdünnter Schwefelsäure liegen gelassen, so dass das Kupfer schwarz anlief, so wurden beim Durchströmen die Polfelder zunächst heller, die dunkle

Färbung verstärkte sich am Äquator, darnach wurden die Polfelder auch dunkel und waren durch eine helle Niveaulinie vom dunklen Äquator getrennt. Auch an Bleischeiben kann man bei gekreuzter Durchströmung Andeutungen von Niveaulinien hervorbringen.

Sind zwei Metallplatten rechtwinkelig zur Stromrichtung aufgestellt und durch eine wenn auch nur minimale Schicht der Elektrolyten getrennt, so bekommt jede Platte auf jeder ihrer beiden Flächen je ein Polfeld, welches je nach der Dicke der Platten auch auf die Seitenränder derselben übergreift und daselbst mit dem andern den Äquator begrenzt. Berühren sich jedoch die Platten leitend oder werden sie sonst leitend verbunden, so bekommen die einander zugewendeten Flächen, wie bei den sich berührenden Kugeln, kein Polfeld mehr; erst bei einem Abstand von mehr als der Breite der leitend verbundenen Platten entstehen auch an den einander zugewendeten Flächen Polfelder, welche aber nur schmal und an den Rändern gelegen sind und wieder nur durch ein Übergreifen der äusseren Polfelder um die Ränder herum nach innen zu bedingt sind.

Wird eine dreieckige Platte mit der Spitze gegen eine Elektrode gewendet, so wird das spitze Polfeld länger als das stumpfe; aber der Unterschied ist nicht so gross als zwischen dem Schwanz- und Kopfpolfeld von Froschembryonen, welche der Länge nach durchströmt wurden.

Dass für die Ausdehnung der Polfelder und damit für die Lagerung des Äquators wesentlich die Grösse der Oberflächen, nicht die Grösse der von ihnen umgrenzten Massen in Betracht kommt, ist schon aus früher Mitgetheiltem ersichtlich. Um es noch besonders darzuthun, löthete ich an einen, 1·5 *mm* dicken Bleistreif quer einen ebenso breiten, aber viermal so langen Stanniolstreifen von $^1/_{12}$ *mm* Dicke, dessen freies Ende ich in einer der Dicke des Bleies entsprechenden Höhe umbog, um eventuelle Spitzenwirkungen zu beseitigen. Obgleich nun die Masse der einen Seite an 20mal grösser war als die der anderen, lag der Äquator infolge der beiderseits fast gleichen Gestaltung der Oberfläche fast in der Mitte des der Länge nach durchströmten Gebildes.

An langen Stücken Metalldrahtes, also an Gebilden von sehr ungleichen Dimensionen, traten einige Verhältnisse besonders deutlich hervor. Der Äquator in Richtung des Stromes stehender Drähte erweist sich ceteris paribus an längeren Gebilden zwar grösser, aber verhältnissmässig viel kleiner als an kürzeren. So ergaben sich z. B. bei einem Elektrodenabstand von 114 *mm* an einem Bleidraht von 1·8 *mm* Dicke bei gleich dauernder Durchströmung in demselben Gefässe für den Äquator folgende Maasse:

| Länge des Drahtes | Breite des Äquators absolut | Breite des Äquators in Procenten der Länge des Drahtes |
|---|---|---|
| 35·0 *mm* | 3·6 *mm* | 10% |
| 8·0 » | 3·0 » | 37% |
| 1·8 » | 1·7 » | 94% |

An diesem Ergebniss ist das Verhältniss der Breite des Gebildes zur durchflossenen Länge desselben nicht erheblich betheiligt; denn eine quer zur Fläche durchströmte runde Scheibe von 8·5 *mm* Radius, 1·8 *mm* Dicke (respective durchflossenen Länge) ergab einen Äquator von gleicher Breite als der letzt erwähnte Draht von bloss 0·9 *mm* Radius und 1·8 *mm* durchflossener Länge.

Nimmt die durchflossene Länge noch weiter ab, so dehnt sich der Äquator von den Seitenkanten noch auf die querstehenden Hauptflächen des Intraelektrolyten aus; es bekommt z. B. ein Stanniolblättchen von $^1/_{12}$ *mm* Dicke, welches quer zur Fläche durchströmt wird, bei geeigneter Stromdichte jederseits ein grosses, centrales Polfeld, welches von einem schmalen Äquator von etwa 0·1—0·2 *mm* umsäumt ist. Dieser Äquatorsaum ist bei gleicher Stromdichte an einer quadratischen Platte von 25 *mm* Kantenlänge nur wenig breiter als bei einem Quadrate von 0·6 *mm* Kantenlänge. Ist dagegen die Stromdichte sehr gering, so entsteht kein Äquator mehr am Rande der beiden Flächen. Der Äquator wird also hier bei geringerer Stromdichte (aber längerer Durchströmung) kleiner als bei grösserer Stromdichte und kürzerer Durchströmungsdauer.

Von gleich langen, aber ungleich dicken, quer abgeschnittenen Drahtstücken, welche in axialer Richtung durchströmt werden, erhält ceteris paribus das dickere Stück, wie immer in Richtung des Stromes gemessen, einen breiteren Äquator, während bei Querdurchströmung, gleich wie an den Kugeln, die dickeren Stücke in gleichen Zeiten einen relativ, oft sogar absolut kleineren Äquator erhalten.

Liegt der axial durchströmte Draht in der Mitte zwischen beiden Elektroden, so sind ceteris paribus beide Polfelder gleich gross. Ist der Draht dagegen einer Elektrode näher, so wird das Polfeld dieser Seite kleiner; doch treten die Unterschiede ähnlich wie bei Kugeln erst bei grosser Nähe des einen Endes gegen die Elektrode, also erst bei grosser Ungleichheit des beiderseitigen Abstandes von den Elektroden hervor, was sich wohl leicht aus der divergirenden Richtung der Stromfäden in der Nähe der Elektrode bei rundem Felde ableitet.

An den länglichen Gallenblasen der Kaninchen haben wir im Gegensatze zu den runden Gallenblasen des Frosches bei Durchströmung ersterer in schiefer Richtung gesehen, dass der Äquator schief zu den Niveauflächen eines homogenen elektrischen Feldes orientirt war. Um dies Verhalten auch am Metall zu prüfen, wurde ein blanker cylindrischer Kupferdraht von 31 *mm* Länge und 1·5 *mm* Dicke in einer runden Glasschale von 46 *mm* Durchmesser in Wasserleitungswasser durchströmt. Er lag 2 *mm* hoch vom Boden des Gefässes auf zwei lockeren Fliesspapiergefässröllchen und war in einer Höhe von 6—7 *mm* vom Wasser überdeckt. Der Mittelpunkt seiner Länge kam immer in den Mittelpunkt der mittleren geraden Verbindungslinie beider, einen Abstand von 40 *mm* besitzenden Elektroden zu liegen, und nur der Winkel des Drahtes mit dieser Mittellinie, damit aber auch der Abstand der Drahtenden von den Elektroden, wurden verändert; der Draht wurde nach jedem Versuche blank geputzt. Die Durchströmungszeit betrug je 15 Minuten.



| I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|
| Winkel des Drahtes mit der mittleren Verbindungslinie der Elektroden | Winkel des Äquators mit der Längsrichtung des Drahtes | Winkel des Äquators mit der mittleren Niveaulinie des elektrischen Feldes | Breite des Äquators, in Richtung des Drahtes gemessen | Breite des Äquators, rechtwinkelig zu seinen Grenzlinien gemessen |
| 0° | 90° | 0° | 2·0 *mm* | 2·0 *mm* |
| 4·5 | 38 | 47 | 2·0 | 2·0 ? |
| 9 | 26 | 55 | 3·0—3 5 | 2·0 ? |
| 18 | 19 | 53 | 3 3—4·0 | 1·1 |
| 36 | 12 | 42 | 3·5—5·0 | 0·8 |
| 54 | 5 | 31 | 4·5—8·0 | 0·8 |
| 72 | 2 | 16 | 23 | 0·7 |
| 81 | 1 | 8 | 30 | 0·7 |
| 90 | 0 | 0 | 31 | 0·7 |

Die Messungen leiden wegen unscharfer Grenzen der Polfelder und nicht vollkommen runder Gestalt des Kupferdrahtes an Ungenauigkeiten; ausserdem ist der Äquator bei den mittleren Schiefstellungen etwas gebogen, so dass er in der Mitte einen grösseren, in Columne II angegebenen, Winkel mit der Längsrichtung des Drahtes bildet, als an den Enden; auch ist der Äquator an den Enden, in Richtung des Drahtes gemessen, breiter als in der Mitte, was in Columne IV zum Ausdruck kommt. Die Columne III zeigt daher bloss annähernd die Abweichungen des Äquators von den Niveaucurven eines homogenen Feldes an; aber es fällt auf, dass diese Abweichungen schon bei 9—18° Schiefstellung des Drahtes ihr Maximum erreichen, was bei den,im Verhältniss zu ihrer Dicke weniger langen und am verschlossenen Ende verdickten Gallenblasen der Kaninchen nicht hervortrat.

Ein Kugelabschalenabschnitt aus Stanniolblech bildet bei axialer Durchströmung auf der convexen Seite ein centrales, grosses und ein schmales marginales Polfeld, welche beide den Äquator zwischen sich fassen. Ist der Abschnitt klein, also flach, so ist die concave Fläche von einem in der Mitte schwächeren Polfeld eingenommen; ist er tief, so beschränkt sich wieder wie

bei tiefen Furchen das Polfeld auf den Randtheil. Also die metallene Kugelschale verhält sich im Principiellen ebenso, wie wir es an dem abgeschnittenen Vorderhirn des Hühnerembryo sahen. Wesentlich dasselbe gilt natürlich auch für entsprechende Abschnitte anderer Rotationskörper-Schalen, deren Erzeugungslinie gegen die Axe concav ist.

Steht ein Ende oder beide Enden eines Drahtes oder Bandes aus dem Elektrolyten heraus, so erfolgt die Reaction des intraelektrolytären Theiles so, als wenn die äusseren Theile nicht vorhanden wären, wie wir ein Gleiches auch schon an der nicht vollkommen eingetauchten Kugel gesehen haben.

Anders ist dagegen das Verhalten, wenn die Enden des Metallstückes innerhalb der Elektrolyten stehen, die leitende Verbindung derselben aber zum Theil ausserhalb des Elektrolyten sich befindet. Unter diesen Umständen hängt die Abweichung der Reaction von derjenigen eines vollkommen eingetauchten Gebildes gleicher Gestalt wesentlich von der Stellung des Intraelektrolyten zu den Stromfäden, respective Niveauflächen ab.

Steht der ganze intraelektrolyrbare Theil des Gebildes in Richtung einer Niveaufläche, ist es zum Beispiel ein in einer Ebene gebogener Draht, welcher mit seinen eingetauchten Endtheilen mitten zwischen beiden Elektroden rechtwinkelig zur Verbindungslinie orientirt ist, so findet eine principielle Abweichung von dem Verhalten bei entsprechender vollkommener Eintauchung nicht statt. Die Reaction erfolgt, als wenn lauter einzelne neben einander liegende Stücke vorhanden wären, da innerhalb einer Niveaufläche keine Wirkung vor sich geht; und es ist daher vollkommen nebensächlich, ob alle oder nicht alle Theile eines Drahtes eingetaucht sind, nur dass sich selbstverständlich die Wirkung auf die eingetauchten Theile beschränkt.

Von den anderen Stellungen sei blos die einfachste in ihrem Verhalten geschildert. Steht das Gebilde mit seinem intraelektrolytären Theil in Richtung des Stromes und hat z. B. zwei gleich lange in gleichem Abstande gegen die Elektroden gerichtete wagrechte Schenkel, so sind deren Polfelder gleich gross, der Ort des Äquators hängt dabei von

der Stromdichte ab; ist die Stromdichte eine grosse, so werden die ganzen intraelektrolytaren Theile polarisirt, und der Äquator ist dann wohl als extraelektrolytär liegend zu denken. Ist die Stromdichte gering, so reichen die Polfelder nicht so weit; und es ist auf jeder Hälfte noch ein gegen den extraelektrolytären Theil zu gelegener Äquator vorhanden. Ist kein Äquator innerhalb der Flüssigkeit vorhanden, so kann man schon ein erhebliches Stück, z.B. $^1/_3$ der Länge des einen wagrechten Schenkels und darüber abschneiden, ehe bei derselben übrigen Versuchsanordnungen der Äquator auf der anderen Seite aus dem extraelektrolytären Theil des Drahtes in die Flüssigkeit herabrückt. Schneidet man noch mehr auf der früheren Seite ab, so entsteht zwischen dem Äquator und dem extraelektrolytären Theil noch ein Polfeld, welches dann also zu dem Polfeld des verkürzten Schenkels jenseits der extraelektrolytären Verbindung gehört.

Taucht der verkürzte Schenkel nur noch mit der Spitze in die Flüssigkeit und steht diese Spitze in derselben Niveaufläche als das Austrittsende des anderen Schenkels, so bewirkt das Eintauchen keine messbare Veränderung der Lage des Äquators am wagrechten Schenkel; steht jedoch die Spitze der anderen Elektrode näher, so findet eine Verschiebung des Äquators nach dieser Seite hin statt. Sind die senkrecht verlaufenden eingetauchten Theile des Drahtes von erheblicher Länge im Verhältniss zum wagrechten Schenkel, so kommen die oben für rechtwinkelige Intraelektrolyten angegebenen Regeln mit zur Geltung. Doch sind die Schattenwirkungen selbst bei grosser Nähe der Enden b r e i t e r Metallstreifen alsdann viel geringer als bei intraelektrolytärer Verbindung, und die Intensität der Veränderungen weist manche Abweichung auf, besonders wenn beide Enden, von ihrem Verbindungstheil aus gerechnet, nach derselben Seite, also gegen ein und dieselbe Elektrode gewendet sind.

Stehen beide ungleich langen Enden nur senkrecht in der Flüssigkeit, aber in Richtung des Stromes hintereinander, so bekommt das kurze Ende ringsum ein kräftiges Polfeld, das lange ein kräftiges auf der Seite der nächsten Elektrode und ein schwaches, nach oben allmälig abnehmendes auf der Gegenseite, doch reicht letzteres nur bis zur Höhe des anderen Drahtendes, sofern dieses in nicht zu grosser Entfernung sich findet.

Werden die beiden Enden des Drahtes in getrennte Schalen getaucht, in welcher jeder eine Elektrode sich findet, so werden die Drahtenden natürlich in ihrer ganzen intraelektrolytären Ausdehnung verändert; ein Äquator entsteht an keinem derselben, auch wenn das eine Ende sehr lang in Richtung des Stromes verläuft, während das andere Ende nur eben eintaucht. Taucht dagegen ein breites Metallband z. B. von Stanniol in die beiden mit Glaubersalzlösung gefüllten Schalen, und sind die wagrechten, gegen die Elektroden gewendeten Enden rechtwinkelig abgeknickt gegen den aufsteigenden Verbindungstheil, so entsteht in der Winkelöffnung an der Knickungslinie und deren wagrechter und senkrechter Umgebung ein grosses frei bleibendes, von veränderten Flächen umgrenztes Feld, welches leicht für einen Äquator gehalten werden kann. Dass diese Auffassung nicht richtig ist, zeigt eine Verschmälerung des Streifens, wobei sich das Feld von den Rändern her verkleinert und schliesslich verschwindet; es ist also blos durch Vorwegnahme der Stromfäden durch die Ränder des freien Feldes und deren Umgebung bedingt gewesen, wie bei einer Furche; während ein Äquator durch eine in Richtung der Niveaufläche erfolgte Verschmälerung bei derselben Anordnung in Richtung des Stromes nie verschwindet; wie wir ja auch beim rechtwinkeligen Intraelektrolyten die frei bleibende Seite der Transversalplatte wohl nicht zum Äquator rechnen durften.

Wenn man einen über halb so breiten als weiten Ring aus Stanniol mit einer Seitenkante auf den Boden des Glases legt und in ihn hinein ein nicht über $^2/_3$ der Breite des Ringes hohes Stanniolbänkchen setzt, so bleibt letzteres beim Durchströmen des Elektrolyten unverändert. Es ist also durch den äusseren Ring vollkommen beschatttet. Der Ring erhält in dem aus einer Lösung von schwefelsaurem Natron bestehenden Elektrolyten jederseits aussen ein stark verändertes Polfeld, welches, wie früher mitgetheilt, über die obere, von Flüssigkeit etwas überragte Kante des Ringes ein wenig auf die Innenseite übergreift. Dieselben Polfelder entstehen, wenn der Ring an irgend einer Stelle aufgeschnitten ist, aber noch 360° umschliesst. Wird der Ring nochmals durchschnitten und damit die metallische

Leitungseinheit zerstört, so bildet natürlich jedes Stück seine besonderen Polfelder und seinen eigenen Äquator.

Da wir auch Versuche mit dem Gleichstrom an organischen Gebilden mitgetheilt haben, und da es zum Verständniss der im Wechselstrom beobachteten Erscheinungen nöthig ist, seien noch einige Versuche mit dem galvanischen Strom an metallischen festen Intraelektrolyten mitgetheilt.

Zur Übereinstimmung mit den früher bei den organischen Gebilden angewandten Bezeichnungen soll auch hier als positives oder anodisches Polfeld wieder rein topographisch das gegen die positive Elektrode (Anode) gewendete Polfeld bezeichnet werden, obgleich es kathodischer Natur ist, da hier der sogenannte positive Strom aus dem Elektrolyten austritt und sich an ihm daher die Kationen abscheiden.

Es interessiren uns hier weniger die qualitativen Eigenschaften der Veränderungen des Intraelektrolyten, welche natürlich dieselben sind als die an Elektroden aus der gleichen Substanz in den gleichen Flüssigkeiten vor sich gehenden Veränderungen, deren Farbe auch mit der Dauer und Dichte des Stromes häufig wechseln, sondern wir beschäftigen uns wesentlich nur mit der Localisation dieser Veränderungen, und zwar bloss an einfacher gestalteten Gebilden, nachdem wir mit dem Wechselstrom bereits den Einfluss der Gestalt in einer für unsere Zwecke genügenden Weise ermittelt haben. Diese Localisation ist, wie schon von Roiti und von Tribe angegeben und oben mitgetheilt worden ist, für verschiedene Metalle und Elektrolyten zum Theil verschieden, so dass diese immer mit namhaft gemacht werden müssen.

Eine runde Bleischeibe, in 10—20procentiger Salzsäure durchströmt, bildet beim Durchströmen zunächst ein auf drei Viertel des Durchmessers der Scheibe und darüber sich ausdehnendes, geradlinig, scharf begrenztes, schwarzes negatives und ein erst später auftretendes, mit Bläschen besetztes positives Polfeld, mit dessen Auftreten und Wachsthum das negative Feld vom Äquator aus unter Verschiebung des letzteren durch Aufhellung verkleinert wird. Dieses positive Polfeld wird erst allmälig schwarz und ist, wie auch in Kochsalzlösung, nicht scharf gegen den relativ breiten Äquator begrenzt, sondern



läuft mit abnehmender Intensität seiner Veränderungen gegen ihn aus.

Bei seitlicher Verschiebung der Anode verschiebt sich entsprechend das positive Polfeld und der Äquator wieder unter metallischer Aufhellung des früheren negativen Polfeldes im Bereiche des neuen Äquators, ein Beweis, dass der Äquator keineswegs eine neutrale Zone darstellt. Die durch längeren Gebrauch zu diesen Versuchen entstehende Verunreinigung der Säure wirkt alterirend auf die Polfeldbildung ein. Zuletzt veranlasst solche Säure selbst am frisch polirten Blei schon für sich momentan ein Schwarzwerden. Bei der Durchströmung wird diese Schwärzung auf der positiven Seite und im Bereiche des Äquators, vom positiven Pol ausgehend, sogleich zurückgetrieben, so dass die Fläche bloss noch mattgrau ist; dasselbe entsteht auch an jeder Stelle, über welche man die positive Elektrode hält.

Eine Bleischeibe bekommt in halbprocentiger Kochsalzlösung durchströmt zuerst ein schwarzes negatives Polfeld, welches allmälig vom Pole sich ausbreitet. Aber ihm voraus läuft bei diesem Fortschreiten, dem Grenzcontour des schwarzen Polfeldes parallel, eine braune gegen den Äquator scharf, gegen den hellen schmalen Zwischenraum zwischen ihr und dem schwarzen Theil des Polfeldes unscharf begrenzte Linie. Der Abstand des Äquatorrandes dieser Linie vom negativen Polfeld bleibt anscheinend constant, während die braune Veränderung selbst sich allmälig rückwärts gegen das schwarze Polfeld ausdehnt. Dies negative Polfeld kann die Mitte der Scheibe überschreiten.

Erst eine erhebliche Zeit nach dem Auftreten des negativen Polfeldes beginnt die Sichtbarwerdung des viel kleineren, weniger trüben, nicht scharf gegen den Äquator begrenzten, sondern allmälig gegen ihn auslaufenden positiven Polfeldes.

In vierprocentiger Kochsalzlösung wird das negative Polfeld viel grösser. Bei seitlicher Verschiebung der Anode erhält das negative Polfeld einen S-förmigen Grenzcontour gegen den Äquator.

Noch mit ihrer Oxydrinde versehene Bleikugeln, in Kochsalzlösung durchströmt, verhalten sich, wie beim Wechsel-

strom, wieder unter sich sehr verschieden; während die eine ein grosses, nur mit Bläschen bedecktes negatives und ein kleines, mit grösseren Bläschen versehenes positives Polfeld bildet, entsteht an einer anderen ein gelbes kleines negatives und ein grosses positives mit Bläschen bedecktes Polfeld.

Blanke Schrotkugeln bilden rasch ein grosses gelbes negatives Polfeld und ein positives Bläschenfeld.

Stanniol, in Kochsalzlösung durchströmt, wird wenig verändert; dagegen entsteht in Salzsäure ein mehr als die Hälfte einnehmendes, geradlinig scharf begrenztes negatives, ein viel kleineres, wieder allmälig gegen den Äquator anlaufendes, positives Polfeld.

Eine mit Apotheker-Goldblatt überzogene Wachskugel bildet in 15procentiger Salzsäure, wie in halbprocentiger Kochsalzlösung nur ein ganz kleines schwärzliches negatives Polfeld ohne scharfe Grenze und ein entsprechendes positives Bläschenfeld.

Kupfer eignet sich durch schärfere, ja grelle Begrenzung des Polfeldes gegen den Äquator und grössere Mannigfaltigkeit des Verhaltens besser für unsere Zwecke als Blei, welches in manchen Flüssigkeiten nur allmälig gegen den Äquator auslaufende Polfeldveränderungen bildete. Daher wurden mit dem Kupfer mehr Versuche angestellt.

Ein abgeschliffener Kupferkreuzer in Glaubersalzlösung durchströmt, bekommt blos ein negatives, minimales, gerade begrenztes, grünlich-gelbes Polfeld, trotz grösster Näherung der Elektroden bei vier Bunsen'schen Elementen; ein Zeichen für den grossen Einfluss der Natur des Elektrolyten auf die Grösse des Polfeldes. In Kochsalzlösung wird gleichfalls nur ein kleines negatives Polfeld gebildet, welches aber immerhin grösser ist, als in der Glaubersalzlösung.

In Salzsäure entsteht an der Kupfermünze wieder ein sichtbares, positives Polfeld, welches erheblich kleiner ist als das bis fast zur Mitte oder noch darüber hinaus sich ausdehnende graubraune negative; dies positive Polfeld besteht aus zwei ganz verschiedenen Theilen: einem polar gelegenen, gerade abgegrenzten schwarzblauen und darauf aus einem eventuell ebenso breiten, bloss durch einen andersfarbigen Metallschimmer

ausgezeichneten, äquatorwärts durch eine orange-kupferige Linie begrenzten Theil.

Auch im negativen Polfeld kommen wieder mehrere geradlinig begrenzte, grell gegen einander abstechende, in sich selber aber fast gleichartige Zonen von Veränderungen vor, so dass nicht wohl eine nur allmälige Abnahme der Intensität der Veränderung vom Pole gegen den Äquator angenommen werden kann.

Wenn die Kupfermünze nicht, wie gewöhnlich, in der Mitte zwischen beiden Elektroden, sondern näher der Kathode sich befindet, so wird in Salzsäure das positive Polfeld mit seinen beiden Abschnitten grösser; bei Näherung gegen die positive Elektrode wird das negative Polfeld grösser als bei Mittelstellung. Verunreinigung der Salzsäure mit Kupfervitriol alterirt sofort die relative Grösse beider Polfelder zu einander.

Wenn eine Kupfermünze in Kupfervitriol durchströmt und darnach mit Putzpulver wieder blank geputzt worden ist, so wird bei Durchströmung in Salzsäure dies frühere, durch den metallischen Kupferniederschlag gebildete Polfeld wieder sichtbar und die Grenzlinie des früheren Äquators kann im Bereiche des neuen positiven Polfeldes unverändert bleiben.

Wird ein glatt geschliffener Kupferkreuzer, mitten zwischen beiden Elektroden liegend, in Kupfervitriollösung durchströmt, so entsteht ein schwarzes, anfangs halbmondförmiges negatives Polfeld, welches schmaler ist als das stets durch eine gerade Linie begrenzte, mit metallischem Kupfer beschlagene positive Polfeld. Bei sehr langer Durchströmung aber (z. B. 10 Minuten) wird das negative Polfeld allmälig grösser, sogar etwas grösser als das positive.

Auf dem positiven Polfeld der glatt und eben abgeschliffenen Kupfermünzen schlägt sich das Kupfer zuerst an den Randstellen der früher erhabenen Theile der weggeschliffenen Prägung nieder; auf dem negativen Polfeld haftet nach dem Wegwischen des Oxydes letzteres fester an den früher erhaben gebliebenen, also weniger dichten Stellen, so dass auf beiden Polfeldern die abgeschliffene Schrift und sonstige Prägung wieder sichtbar wird.

Liegt die Kupfermünze neben der negativen Elektrode, so wird der Äquator gegen sie hin concav, bei genügend langem

Durchströmen zugleich parallel contourirt, und beide Polfelder sind zuletzt in der Mitte gleich breit; neben der positiven Elektrode wird der Äquator gegen diese concav; beides auch (N.B. in den zu allen Versuchen verwendeten, runden Glasschalen) wenn die Elektroden eben und breiter sind als die Kupfermünze.

Bei fortgesetztem Durchströmen läuft manchmal der Äquator im Ganzen trüb an, ohne sich vorher noch verschmälert zu haben, oder bekommt grosse unregelmässige Flecken, was beides wohl nur durch Ausbreitung der auf dem sogenannten kathodischen Polfeld des metallischen Intraelektrolyten gebildeten Anionen bedingt ist.

Über den zeitlichen Gang der Verschmälerung des Äquators gibt folgende Tabelle Auskunft. Sie wurde durch Versuche an einem auf einer Fläche ebengeschliffenen Kupferkreuzer von 19 *mm* Durchmesser, bei mittlerer Stellung zwischen den platten Elektroden von 32 *mm* Abstand, in einer runden Schale von 40 *mm* Durchmesser bei einer Stromstärke von anfangs etwa 0·3 Ampères und einer Höhe der Flüssigkeit von 14 *mm* gewonnen.

| Dauer der Durchströmung | Breite des Äquators |
|---|---|
| 30″ | 2·0 *mm* |
| 1′ | 1·7 |
| 2′ | 1·3 |
| 3′ | 1·0 |
| 4′ | 0·8 |
| 6′ | 0 3 |
| 8′ | 0·2 |
| 10′ | 0·15 |
| 12′ | 0·13 |

Die letzten Messungen sind bei den natürlich nicht ganz scharfen Grenzlinien bloss Schätzungen, und die Erwärmung der Flüssigkeit hatte die anfängliche Stromstärke erheblich erhöht. Der Äquator ist noch zuletzt vollkommen blank; die Polfelder dagegen sind unmittelbar neben ihm gleich intensiv ver-



ändert. Das positive Polfeld war schliesslich in der Mitte 8·8 *mm*, das negative 10 *mm* breit. Während zuerst das positive Polfeld rascher wuchs, änderte sich das Verhältniss zuletzt in umgekehrtem Sinne. Übrigens ist auch die Beschaffenheit der Metalloberfläche von erheblichem Einflusse auf die absolute und relative Grösse beider Polfelder, wie auch Froscheier vom selben Frosch entsprechend verschieden reagirten. Im Bereiche des negativen Polfeldes löst sich die in der Umgebung des Poles gebildete Masse in zusammenhängenden breiten Stücken ab, und beim Abspülen sieht man, dass der bezügliche Bezirk sich mit einer geraden Linie begrenzt. Auch sonst treten beim Abspülen oder Abwischen wieder, durch gerade oder gebogene Linien scharf begrenzte Zonen verschiedenen Verhaltens im negativen Polfeld auf, wie auch schon vorher solche sichtbar sind. Im Bereiche des positiven, metallischen Polfeldes ist dies auch, aber in minderem Maasse der Fall.

Wurde auf eine Kupfermünze mit Siccativ ein Netzwerk gezeichnet, so reagirte beim Durchströmen in Kupfervitriollösung natürlich nicht jedes begrenzte und vom anderen oberflächlich isolirte Feld für sich; sondern, da sie unter diesem Netz homogen verbunden sind, so reagirt das Ganze wie gewöhnlich, nur fehlt an den mit Harz bedeckten Stellen die Veränderung; nach dem Reinigen springen daher auf der negativen Seite die Netzlinien, auf der positiven die umschlossenen Felder vor; im Bereiche des Äquators ist von der früheren Netzzeichnung nichts mehr zu sehen.

Durchströmt man die bereits einmal in Kupfervitriollösung durchströmte Kupfermünze nochmals, aber rechtwinkelig zur früheren Richtung, siehe Fig. 22, so bleibt die dem früheren positiven Polfeld anliegende Zone $\alpha$ des primären Äquators auf der Seite, wo sie durch die Drehung in den Bereich des neuen negativen Feldes gelangt ist, unverändert, wird nicht schwarz; doch dehnte sie sich bei meinen Versuchen vom neuen Äquator nur ein Stück aus, ohne den Rand der Münze zu erreichen. Dies Verhalten erinnert wieder an die unveränderten Niveaulinien der Messingkugeln und der Froschgallenblase bei der zweiten, in anderer Richtung erfolgenden Durchströmung mit dem Wechselstrom. Bei länger fortgesetzter Durchströmung ändert jedoch die



blanke Linie hier ihre Richtung; von derselben Ecke des Äquators ausgehend, lenkt sie sich allmälig gegen 45° ab und bildet die Grenze zweier verschiedener Theile des secundären negativen Polfeldes, nämlich eines grossen Abschnittes, bestehend aus den im Bereiche des secundären negativen Polfeldes gelegenen Antheilen des primären negativen Polfeldes, ferner des primären Äquators, sowie des an letzteren Theil anstossenden Stückes des primären positiven Polfeldes, innerhalb welches Theiles die frühere Veränderung vom primären Äquator aus, eben unter Verschiebung der sichtbar gewordenen Niveaulinie $\alpha$, vollkommen rückgängig gemacht worden ist und die gewöhnliche Oxydbildung stattgefunden hat.

Beim Abwischen verliert dies aus drei ursprünglich verschiedenen Theilen gebildete Stück des secundären negativen Polfeldes seine schwarze Bedeckung. Das übrige Stück des secundären negativen Polfeldes, der Zwickel dagegen, ist nicht schwarz, sondern bloss braunroth geworden; an ihm findet sich das Oxyd an früherem Kupferniederschlag. Es finden noch manche andere Besonderheiten bei aufeinanderfolgenden Durchströmungen in verschiedenen Richtungen statt, welche Zeichen erst allmäliger Umarbeitungen aus den früheren Polfeldern in die der neuen Richtung ensprechenden sind; doch würde ihre Mittheilung über unser jetziges Ziel hinausgehen. Dieselben sind ausgeprägter, wenn die primäre Durchströmung längere Zeit gedauert, also kräftigere Veränderungen hervorgebracht hat. Die blank bleibende Linie $\alpha$ entsteht dadurch, dass der zwischen dem primären positiven Polfeld und dem neuen, auf dem primären Äquator sich anlegenden negativen Polfeld liegende Theil weniger verändert wird als der übrige Theil des Äquators; aber wir sind nicht in der Lage zu unterscheiden, ob dieser Theil infolge dieser einem Äquator entsprechenden Lagerung sich so verhält, oder ob er schon von der ersten Durchströmung her an sich weniger veränderlich ist, denn auch für letztes haben wir in unseren Experimenten Analogien gefunden. Da diese blanke Stelle aber wandert, und zwar auf das früher positive Polfeld hin, also unter Rückbildung des positiven Niederschlages, so bezeichnet es, dass vom primären Äquator aus unter Einwirkung des sogenannten Stromaustrittes eine solche Rückbildung sich

ausbreitet, der dann die typische Oxydbildung nachfolgt und dass zwischen beiden Gebieten eine gewisse Strecke frei bleibt, an welcher also die Bedingungen zur Oxydation fehlen wie bei einem Äquator, und wohl auch aus demselben Grunde, da hier wieder positives und negatives Polfeld einander gegenüberstehen, so dass also die erstere obenerwähnte Möglichkeit hier wegfällt, während zugleich im ganzen jetzt negativ gelagerten Theil des ursprünglich positiven Polfeldes auch schon Veränderungen vom Charakter eines negativen Polfeldes vor sich gehen.

Wenn Kupferdraht in einprocentiger Kochsalzlösung mit einem intermittirenden Gleichstrom so lange durchströmt wird, dass die Flüssigkeit siedet, läuft, entsprechend dem schon für den Wechselstrom mitgetheilten Verhalten, der Äquator trüb an, mit Ausnahme seiner beiden Randlinien, welche also wieder besonders beschaffene, weniger veränderliche Niveaulinien darstellen.

Für die Ableitung der im Wechselstrom beobachteten Erscheinungen aus denen des Gleichstroms sind zunächst zwei Fälle zu unterscheiden: Erstens die Fälle, in denen beim Gleichstrom, infolge der specifischen Natur oder infolge geringer Stromstärke, kein Polfeld die Mitte überschreitet; dann können sich die Wirkungen beider entgegengesetzt gerichteten Ströme innerhalb jeder Seite und an jedem Ort aufeinandersetzen. Da schon beim Gleichstrom die Polfelder verschiedene Zonen hatten, so werden diese Verhältnisse ziemlich complicirt sein, und wir sehen davon ab, sie im Einzelnen zu verfolgen, zumal da an unseren lebenden Objecten keine entsprechenden zonalen Erscheinungen aufgetreten sind. Uns interessirt daher allein noch die Localisation des Äquators und die Erscheinungen an den Niveaulinien. Da beide Polfelder im Gleichstrom gewöhnlich ungleich gross sind, der Äquator also nicht in der Mitte liegt, so gibt es bei entsprechendem Wechselstrom einen mittleren Äquatorabschnitt, der für beide Stromrichtungen reiner Äquator ist, also auch im Wechselstrom unverändert bleiben wird, und daneben einen Saum, der je nach der Stromrichtung bald Äquator, bald Rand des grösseren Polfeldes ist. In diesem Bereiche ist natürlich eine andere Wirkung zu erwarten.

Überschreitet zweitens ein Polfeld im Gleichstrom die Mittellinie, so müsste bei entsprechendem Wechselstrom eine mittlere Zone entstehen, in der bei jeder von beiden Stromrichtungen dies Polfeld vorhanden ist, wo die Veränderungen sich also steigern, so dass in der Mitte somit kein Äquator wäre. Daneben käme dann wieder jederseits eine Zone, wo abwechselnd der Äquator und das grössere Polfeld sich finden, so dass hier eine Stelle geringerer Veränderung vorhanden wäre. Darauf folgt nach aussen ein dritter Abschnitt von der Grösse des kleineren Polfeldes im Gleichstrom, wo immer Polfelderveränderung stattfindet, abwechselnd positive oder negative; dass sich diese aufeinandergesetzten positiven und negativen Veränderungen nicht aufheben, haben wir gesehen, da wir kräftige, mit der Durchströmungsdauer sich steigernde Veränderungen an dieser Stelle erhalten haben. Es muss fraglich erscheinen und bleiben, ob auf diese Weise diejenigen Fälle zu erklären sind, in denen wir einen veränderten Äquator von zwei Zonen geringerer Veränderung eingefasst erhielten, da ich keine Versuche gemacht habe, um die Richtigkeit dieser Ableitungen zu prüfen.

Ähnliches geschieht auch ohne Sieden, und zwar viel deutlicher, wenn der Salzlösung eine Spur Salzsäure zugesetzt war. Dann erhält man mitten im Äquator zwei dunkle Linien, die durch eine hellere getrennt sind.

Weiterhin prüfte ich noch an Metallmodellen direct das Verhalten der Formen einiger früher durchströmter, complicirter gestalteter organischer Gebilde.

Bezüglich der Morula wurde eine aus einer Birn geschnittene oder aus Wachs gebildete und mit 10 halbkreisförmig vorspringenden, einander fast berührenden Vorwölbungen versehene Scheibe mit sogenanntem Silberblatt überzogen und durchströmt; diese reagirte, wie schon aus dem früher Mitgetheilten sich ergibt, als Ganzes mit Bildung zweier Polfelder und eines Äquators, nicht aber jeder Buckel für sich. Nur wurden wieder wie bei dem Stern aus Blei zuerst die direct bestrahlten, später erst die der nächstgelegenen Elektrode abgewendeten Theile der Buckel verändert, und erst bei längerer Durchströmung findet auch eine Veränderung in der Tiefe der Furchen

zwischen den im Bereiche der Polfelder gelagerten Buckeln statt, zuletzt an den mehr seitlich dem Äquator nahen, also schwächer bestrahlten und zugleich mehr in Schattenrichtung liegenden Furchen.

Diese Reaction als Ganzes entspricht also der Reaction der durch Carbolsäure geschwächten Morula.

Beklebt man bloss die gewölbte Seite jedes Buckels mit einem besonderen Stückchen Silberblatt, welches das der Nachbarschaft nicht berührt, so erhält beim Durchströmen jede Vorwölbung auf dieser Aussenfläche zwei durch einen Äquator getrennte Polfelder. Dies entspricht nicht dem Verhalten der lebenskräftigen Morula, deren Zellen, von denen der Äquatorgegend des Eies abgesehen, aussen bloss ein einziges Polfeld zeigten. Wird jedoch ausser der freien convexen Fläche der Vorwölbung auch noch ein jeder Vorwölbung zugehöriges Stück der grossen Seitenfläche der Scheibe mit Stanniol beklebt, so entsteht ein Polarisationsbild, welche an den convexen Flächen dem der lebenskräftigen Morula fast vollständig gleicht. Jeder Abschnitt hat wieder zwei Polfelder, von denen aber an den dem Polbezirk zugehörigen Theilen das eine auf die grosse Seitenfläche (also ins Innere der Morula) fällt und daher an der Morula von aussen nicht sichtbar sein würde, so dass man von aussen bloss ein einziges Polfeld und den Äquator wahrnimmt. Aber an den mehr lateralen Abschnitten kommen wieder zwei Polfelder aussen zum Vorschein, was bei der Morula bloss an den direct am elektrischen Äquator des Ganzen gelegenen Zellen der Fall war. Es fehlt hier aber auch der Schatten durch die bei der kugeligen Morula vorhandenen Nachbarzellen.

Um die Wirkung der Gestalt der noch complicirter geformten Embryonen direct zu prüfen, schnitt ich das Nachbild eines schon mit Kiemenhöckern versehenen Embryo aus einem Stückchen Blei. Nach kurz dauernder Durchströmung desselben in verschiedenen Richtungen zeigten sich die früher an den Froschembryonen beobachteten Gestalten des Äquators. Bei etwas länger dauernden Durchströmungen entstanden dagegen durch das Schwinden des Schattens bedingte Abweichungen.

Bisher wurden Metalle in Flüssigkeiten, also vielmal besser als der Elektrolyt leitende Substanzen durchströmt und die Locali-

sation der Polfelder, also des Stromfädeneinfalles und -Austrittes studirt. Die von uns untersuchten organischen Körper dagegen leiten millionenmal schlechter als Metalle; nach meinen rohen, mit Hilfe des wenig empfindlichen Galvanoskopes und bloss mit polarisirbaren Elektroden angestellten Versuchen schätzte ich das Leitungsvermögen der Froscheier etwa gleich dem der $^1/_6$-procentigen Kochsalzlösung. Da wir Eier und Embryonen auch in besser als sie selber leitenden Flüssigkeiten, in stärkerer Kochsalzlösung und in Schwefelsäurelösung untersucht haben, so wollte ich auch das Verhalten von anorganischen Körpern in besser als sie leitenden Elektrolyten direct prüfen.

Zu diesem Zwecke machte ich Kugeln aus mit Wasser zubereitetem Mehlteig, wälzte sie, um sie reactionsfähig zu machen, in Messingfeilspähnen und durchströmte in $4^0/_0$ Kochsalzlösung. Bei Anwendung des Wechselstroms erhielt eine Kugel von 19 *mm* Durchmesser, wie erwartet, Andeutungen eines schwärzlichen Äquators, und zwar von 11 *mm* Breite, in $^1/_2{}^0/_0$ Kochsalzlösung von bloss 6 *mm* Breite; jedoch war die Schwärzung bloss oben und unten, als an den durch die nahen Abgrenzungen des Feldes besonders begünstigten Stellen, gut ausgeprägt und scharf contourirt. Die Pole dagegen blieben unverändert.

Einen vollkommen ausgebildeten schwarzen Äquator erhält man, wenn man eine mit Messingspähnen betupfte Wachskugel durchströmt; solche Kugel wird richtig äquatorisirt statt polarisirt. Dieser Äquator bestand aus 6—8 parallelen ringförmigen, aber nicht continuirlich ringsherum gehenden schwarzen Streifen von verschiedener Breite, die durch gelb gebliebene, breitere oder schmälere Ringstreifen getrennt sind. Erstere bestehen meist aus Gruppen von Messingspähnen, von welchen jeder zwei schwarze Polfelder und einen gelben Äquator hat. Manchmal findet man auch Spähne ganz schwarz gefärbt; diese standen wohl mit anderen in leitender Berührung, so dass nicht jeder für sich Polfelder und Äquator bilden konnte. Eine mit einem Goldblättchen überzogene Wachskugel bildet dagegen natürlich wieder veränderte Polfelder bei unverändertem Äquator. Wird die mit Messingspähnen bestreute Wachskugel mit dem Gleichstrom behandelt, so entstehen am Äquator un-

mittelbar nebeneinander zwei verschiedene Zonen, gegen die Anode hin eine schwärzliche, gegen die Kathode eine gelblich-grüne, so dass also der beim Wechselstrom gleichartige Äquator jetzt, entsprechend der Verschiedenheit der Anode und Kathode, durch zwei veränderte Äquatoren vertreten wird.

Um auch Körper, welche nur wenig besser leiten als die Flüssigkeit, zu prüfen, wurde Mehl mit 15procentiger, noch mit Kochsalz und Glaubersalz versetzter Schwefelsäure angerührt und die daraus gebildete, mit Messingspänen bestreute Kugel bis zum Sieden in Wasser durchströmt, welchem ein wenig halbprocentiger Kochsalzlösung zugesetzt war, weil sonst der Strom zu schwach war, um eine deutlich begrenzte Reaction zu veranlassen; es entstanden, wie zu erwarten, nur kleine schwärzliche Polfelder.

Wenn Körper von verschiedenem Leitungsvermögen sich berührend umschliessen, so muss je nach der positiven oder negativen Differenz des Leitungsvermögens des inneren Körpers gegen den äusseren und dieses gegen den Elektrolyten an der Grenzschicht derselben eine verschieden gelagerte Reaction erfolgen.

Dieses darzustellen, machte ich eine oberflächlich mit Messingspänen versehene Wurst aus mit Wasser angerührtem Mehlteig, und umgab sie mit einer Schicht von schwefelsaurem Teig, der aussen gleichfalls mit Messingspänen bestreut ward. Bei querem Durchströmen in Wasser mit wenig Kochsalz entstanden aussen am schwefelsauren Teig schwarze Polfelder, innen an dem Wasserteig ein schwarzer Äquator, und die in ihrer Lage den äusseren Polfeldern entsprechenden Polseiten blieben unverändert. Wurde umgekehrt eine Messingkugel (von 2·5 *mm*) mit Wasserteig umgeben bis zur Grösse einer Kugel von 12 *mm*, diese mit Messingspänen bestreut und in 2% Kochsalzlösung durchströmt, so entstand aussen natürlich wieder ein schwarz geringelter Äquator bei unveränderten Polseiten, während die umschlossene Messingkugel grüne Polfelder und einen unveränderten Äquator darbot, welch letzterer in seiner Lage natürlich dem äusseren schwarzen Äquator entsprach.

Die Ursache der so specifisch localisirten Veränderungen am metallischen Intraelektrolyten wird zweifellos wesentlich in



dem entsprechend localisirten Ein- und Austritt von Stromfäden bestehen. Immerhin aber haben wir mehrfache Verhältnisse kennen gelernt, welche nicht von dieser Annahme sich ableiten lassen. Es ist klar, dass gegen die Polenden eines Intraelektrolyten, welcher besser leitet als der Elektrolyt, die Stromfäden wie aspirirt convergiren müssen, um so mehr, je grösser diese Leitungsdifferenz ist, und zwar gegen die der betreffenden Elektrode nächsten Theile in stärkerem Maasse, als gegen die von der Elektrode entfernteren Theile des Intraelektrolyten, und dass daher in der Mitte der, in mittlerer Stromrichtung gemessenen, Länge des Gebildes eine Stelle geringsten Stromeinfalles vorhanden ist. Trotzdem müssen jedoch auch an letzterer Stelle Stromfäden einfallen, respective austreten, und diese Stelle müsste daher bei längerer Durchströmung verändert werden, da, entgegen Faraday's früheren Angaben, festgestellt worden ist, dass auch der schwächste galvanische Strom Elektrolyse hervorbringt, sofern keine elektromotorische Eigenkraft wirksam ist. Die Polfelder müssten ferner gegen diese Stelle hin stetig an Intensität der Veränderung abnehmen, so dass eine schroffe Grenze des Polfeldes nicht existirte. Statt dessen haben wir, zum Beispiel beim Kupfer einen blank bleibenden Äquator erhalten, der ohne Übergang durch eine stark veränderte Schicht begrenzt ward.

Dies würde sich beim Gleichstrom ohne Weiteres durch den von Roiti und Volterra angenommenen negativen Polarisationsstrom erklären, welcher durch die Flüssigkeit über den Äquator weg circulirt, und diejenigen Stromtheile, die nicht stärker sind als er selber, vernichtet. Auch bei Anwendung des Wechselstromes lässt sich dieselbe Erklärung anwenden; denn während jeder Phase ist er ein Gleichstrom, der durch die bewirkten beiderseitigen polaren Veränderungen einen negativen Polarisationsstrom hervorruft, der nur eben mit dem primären Strom seine Richtung wechselt, aber sich immer von ihm subtrahirt.

Wir haben aber auch Erscheinungen kennen gelernt, welche auf diese Weise nicht zu erklären sind, zum Beispiel die beim Durchströmen von Blei in halbprocentiger Kochsalzlösung beobachtete Thatsache, dass das negative Polfeld nicht conti-

nuirlich ist, sondern dass ihm eine Linie besonderer Veränderung vorausgeht, welche vom Hauptpolfeld längere Zeit durch eine unveränderte Zone getrennt ist, so dass zwei blanke Stellen (zwei Äquatoren?) vorhanden sind; ferner dass gewöhnlich nur das kathodische Polfeld eine schroffe Grenze hat, während das anodische Polfeld allmälig gegen den Äquator ausläuft. Dessgleichen die Beobachtung, dass an sehr dünnen querdurchströmten Metallplatten der Äquator bei schwachem Strom schmaler wird als bei starkem Strom, während sich an in der Stromrichtung ausgedehnteren Metallkörpern dieses Verhältnis umkehrt. Dies weist darauf hin, dass noch andere Momente, darunter auch formale Verhältnisse, eine erhebliche Rolle mit spielen, dass also die Sachlage eine erheblich complicirtere ist. Hierauf deuten auch die bei einer zweiten, in anderer Richtung erfolgenden Durchströmung, selbst bei Anwendung des Wechselstromes unverändert bleibenden Niveaulinien der ersten Durchströmung hin. Andererseits kann im Sinne des Polarisationsstromes das Zurückweichen des zuerst entstandenen grossen negativen Polfeldes beim Auftreten des positiven Polfeldes gedeutet werden. Als Nichtfachmann, und um mich nicht zu sehr in ein mir ferner stehendes Thema zu vertiefen, nahm ich Abstand davon, die Aufklärung dieser Verhältnisse zu versuchen.

Ich wünschte aber wenigstens ein eigenes Urtheil über den Verlauf der Stromfäden zu gewinnen, besonders desshalb, weil wir vielfach dieselben Localisationen der polaren Veränderungen wie an Metallen auch an organischen Gebilden, welche kaum oder nicht besser leiten als der Elektrolyt, beobachtet haben. In Ermangelung eines geeigneten Galvanometers konnte ich die Niveauflächen nicht durch Einsetzen der Drahtenden aufsuchen, was auch bei unseren Verhältnissen äusserst mühsam gewesen wäre. Ich verwandte daher die Beobachtung, dass der Äquator von intraelektrolytär durchströmten Kugeln die Richtung der Niveauflächen der betreffenden Stelle des die Kugel umgebenden Feldes annimmt, also eine directe Construction des rechtwinkelig zu ihm erfolgenden Verlaufes des mittleren Stromfadens, auch für den Fall der Abwesenheit dieser Kugeln gestattet.

Umgibt man einen geraden, in der Verbindungsrichtung der Elektrode liegenden Bleistab mit mehreren Reihen von

2·5 *mm* grossen, im Abstand eines Radius oder darüber aufgesetzten Messingkugeln, so erhält man beim Durchströmen in halbprocentiger Kochsalzlösung mit dem Wechselstrom rasch ein klares Bild über den Gang der Stromfäden, wie es zum Beispiel in Fig. 23 dargestellt ist.

Man ersieht, dass gegen die beiden Polenden und die anliegenden Theile Stromfäden weit von der Seite her convergiren, so dass sie an den Enden sehr dicht stehen müssen und an den Seiten fast senkrecht zur Oberfläche des Intraelektrolyten eintreten. Gegen die Mitte des Stabes zu nimmt die Dichtigkeit der Stromfäden und ihr Einfallswinkel ab; und neben der Mitte selber zeigt die daselbst befindliche Kugel nach lange fortgesetzter Durchströmung an, dass die spärlichen Stromfäden hier der Oberfläche parallel verlaufen; aber die Contouren der Polfelder bekunden, dass diese Stromfäden von aussen her gekommene, gegen den Intraelektrolyten eingebogene, aber ihn nicht erreichende sind, und auch gleich wieder sich nach aussen abbiegen. Beim Blei ist der Äquator sehr klein; und man kann daher hier am geraden Stabe nicht erkennen, ob auf ihn selber Stromfäden einfallen.

Um dies beurtheilen zu können, eignet sich besser ein Kupferdraht, der in dem gleichen Elektrolyten durchströmt wird. Man sieht daselbst an den Kugeln, welche neben dem breiten Äquator stehen, der sich in der Mitte etwas verdunkelt und an den beiden Seiten zu frischer Kupferfarbe aufhellt, dass Stromfäden auch in den breiten hellen Theil einfallen müssen. Da bei diesem Metall die Polfelder unmittelbar neben dem Äquator sogleich stark verändert sind, deutet dies schon an, dass hier ein kräftigerer Polarisationsstrom zwischen den Polfeldern bestehen muss als bei den ganz allmälig gegen den Äquator schwächer werdenden, und mit kaum deutlich wahrnehmbarer Grenze endenden Polfeldern des in Kochsalzlösung durchströmten Bleies.

Darauf durchströmte ich unter gleichen Umständen einen Stanniolstreifen von 33 *mm* Länge (siehe Fig. 24) in Glaubersalzlösung, welcher Streifen aber in der Mitte derart gebogen war, dass er einen rechtwinkelig zu ihm stehenden Vorsprung von 2·5 *mm* hatte. Die Kugeln zu beiden Seiten

des letzteren bekamen erst nach sehr langem Durchströmen Polfelder, und zwar jede deren drei, ein äusseres, schräges zuführendes, ein kleines gegen den nächsten Theil des Balkens, und ein drittes, gegen den Vorsprung gewendetes, so dass diesem letzteren, sowie dem anstossenden, zwischen *aa* sich erstreckenden Äquator sicher Stromfäden zugeführt werden. Sie werden aber entweder zu schwach sein, um sichtbare Wirkung hervorzubringen, oder sie werden ganz durch den Polarisationsstrom in ihrer Wirkung annullirt; da der durch Biegung des Stanniolstreifens gebildete Vorsprung doppelte Wandung besitzt, zwischen welcher in der Mitte der Elektrolyt eingedrungen ist, muss der Polarisationsstrom auch den ganzen Vorsprung durchsetzen.

Schliesslich prüfte ich noch einen rechten Winkel aus Blei, dessen einer Schenkel in Niveauflächenrichtung steht, um zu sehen, wie sich die Stromfäden zu derjenigen Fläche desselben verhalten, welche gegen den längs des Stromes gestellten Schenkel gewendet ist, und welche, wie oben mitgetheilt, bei der Durchströmung unverändert bleiben kann, sofern der Querschenkel nicht zu hoch im Verhältnisse zu dem anderen Schenkel und den sonstigen Verhältnissen ist. Hier, in Fig. 25, entstand, aber erst nach langem Durchströmen, ein ganz schwaches centrales Polfeld.

Die Figur zeigt durch die schmalen schwachen Polfelder der Kugel, dass gegen diese Fläche hin einige wenige Stromfäden divergirend ausstrahlen; ferner ist aus den grossen dunklen Polfeldern der oberen Kugeln zu erkennen, dass ein dichter Zug von Stromfäden an der freien Kante des Querschenkels vorbei nach aussen abbiegt. Es ist interessant, aus welcher Ursache dies geschieht. Die rechtwinkelig anstossende schmale Seitenfläche ist stark verändert von der jenseitigen (linken) Elektrode aus; und wir haben früher gesehen, dass diese Veränderung sogar noch über die Seitenkante weg ein wenig auf die rechte Hauptfläche übergreifen kann. Warum aber bleibt diese grosse Fläche im Übrigen fast frei, unter Abbiegung eines von der anderen Elektrode herauf sie gerichteten dichten Stromes? Es scheint mir desshalb, weil die links eintretenden Fäden nach dem Ohm'schen Gesetz grösstentheils durch den metallischen

Längsschenkel fortgeleitet werden, so dass nur ein kleiner Theil den Weg durch die Flüssigkeit nimmt, und der Polarisationsstrom, der über die Öffnung des Winkels zwischen beiden Polfeldern verläuft, vernichtet sie wohl grösstentheils. Man könnte nun fragen: Warum dringen aber nicht die von der rechten Elektrode ausgehenden dichten, gegen diese Fläche gerichteten Stromfäden in sie ein, sondern biegen plötzlich seitwärts ab? Wenn sie einen anderen Weg, als die von der anderen Elektrode ausgehenden Stromfäden nehmen könnten, würden sie dies wohl thun; da es nicht geschieht, scheint sich hier die Nothwendigkeit der Identität der Wege beider elektrischer Ströme auszusprechen, sofern die dualistische Elektricitätstheorie die richtige ist; für die unitarische Theorie besteht diese Eventualität erst gar nicht.

Nach diesen Beobachtungen des Verlaufes der Stromfäden im Wechselstrom konnte es überflüssig scheinen, denselben Versuch noch mit dem Gleichstrom zu widerholen, denn es war vorauszusehen, dass der Verlauf derselben ganz der gleiche sei. Indess gewohnt, auch scheinbar selbstverständlichen Ableitungen nicht eher zu trauen, als bis sie sich bewahrheitet haben, stellte ich einen Probeversuch an, und erhielt ein überraschend abweichendes Resultat, welches in Fig. 26 dargestellt ist. Von fünf, neben der in der Verbindungsrichtung der Elektrode stehenden Längskanten der Bleiplatte in annähernd gleichen Abständen aufgestellten Messingkugeln bildete beim Durchströmen in achtprocentiger, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzter Kochsalzlösung die links an der Ecke des negativen Poles aufgestellte Kugel ein negatives, braunes Polfeld von einer Richtung seiner Grenze, welche bekundet, dass die Stromfäden gegen die Bleiplatte nur sehr wenig convergiren; das Polfeld der zweiten Kugel stand auch, aber noch weniger in dieser Weise schief; die dritte entwickelte ein kathodisches Polfeld von geringer Grösse mit rechtwinkelig zur Kante der Bleiplatte stehendem Grenzcontour, so dass also die Stromfäden hier parallel der Seitenkante der Bleiplatte verlaufen. Die vierte Kugel, welche schon neben dem positiven Polfelde liegt, hat nicht deutlich reagirt; die fünfte, neben dem Anfang des positiven Polfeldes liegende,

hat ein deutliches negatives Polfeld, welches andeutet, dass die Stromfäden hier stark von der Seite her gegen den Stab convergiren. Die seitlich befindliche, zweite parallele Reihe von Kugeln, zeigt an, dass der Strom durch alle Kugeln unabgelenkt in der Verbindungsrichtung der Elektroden verläuft.

Das Resultat ist also ein wesentlich anderes als das mit dem Wechselstrom gewonnene. Die Stromfäden des Gleichstromes convergiren nur äusserst wenig gegen den kathodischen Theil des Bleistückes, obgleich das negative Polfeld weit über die Hälfte der ganzen Platte einnimmt, und früher entsteht als das kleine positive Polfeld. Das Fehlen der Veränderung an den Kugeln neben dem Äquator und in der Nähe desselben kann auf den durch die Flüssigkeit geschlossenen Gegenstrom zurückgeführt werden.

Den abweichenden Verlauf der Stromfäden von demjenigen beim Wechselstrom vermuthete ich dadurch bedingt, dass das kathodische Polfeld sehr schlecht leitet, was sich um so mehr geltend machen musste, als die Messingkugeln im Gleichstrom nur schwach reagirten. Dadurch wurde lange fortgesetztes Durchströmen nöthig, um deutlich abgegrenzte Polfelder hervorzubringen, während dessen auch der Polfeldbelag des Bleistückes ein ziemlich dicker wurde. Unsere Beobachtung stellt also nicht den Verlauf der Stromfäden gegen das blanke Metall, sondern nur das Verhalten gegen die stark veränderten Polfelder fest.

Um die Wirkung der kathodischen Veränderung auf den Stromeintritt vielleicht abschwächend zu variiren, bog ich aus einem Platinblech ein Kästchen zusammen, und legte es statt der Bleiplatte in den Strom. Jetzt zeigten die Messingkugeln, welche neben die, wieder in Richtung der Verbindungslinie der Elektroden gelegene, Seitenkante aufgesetzt worden waren, durch die Richtung ihres kathodischen Polfeldes einen etwas stärkeren Stromfädeneintritt von der Seite her an, aber nur nahe an den Polkanten und immer noch mit viel geringerer Convergenz von den Seiten her gegen das Metall als bei dem zum Vergleiche hinterher vorgenommenen Durchleiten des (allerdings mindestens dreimal stärkeren) Wechselstromes. Zwischen den längs der Mitte aufgestellten Kugeln läuft



der Gleichstrom wieder parallel der Seitenkante des Intraelektrolyten und erfährt selbst neben dem Äquator des Platins keine so erhebliche Abschwächung wie beim Blei im Gleichstrom. Dagegen boten beim Durchströmen eines *Messingbalkens* in Kochsalzlösung mit dem Gleichstrom die längs der Kante aufgestellten Messingkugeln eine Neigung ihrer Äquatoren gegen den Balken dar, welche auf einen ebenso ausgedehnten seitlichen Eintritt von Stromfäden hinweist, wie wir ihn gegen einen Kupferdraht im Wechselstrom gesehen haben.

Da die Leitungsdifferenz zwischen Elektrolyt und Intraelektrolyt auf den *Verlauf der Stromfäden* im ersteren von grossem Einfluss ist, und da die *organischen Körper* millionenmal schlechter leiten als Metalle, so wollte ich den Verlauf der Stromfäden in der Nähe letzterer direct feststellen. In Ermangelung embryonalen Materiales von geeigneter Grösse konnte ich zur Zeit nur Organe des Erwachsenen verwenden. Ich umstellte daher ein in *Wasserleitungswasser* liegendes *Froschherz* seitlich zur Stromrichtung mit kleinen Messingkugeln, s. Fig. 27, und durchströmte mit dem Wechselstrom. Die zwischen den entstehenden Polfeldern jeder Kugel verbleibenden Äquatoren boten einige Besonderheiten dar, aber im Ganzen verschmälerten sie sich gegen das Herz hin, ein Beweis, dass von der Seite her Stromfäden in das Herz eindringen. Wurde der Versuch dagegen in halbprocentiger Kochsalzlösung angestellt, so divergirten die Äquatorränder gegen das Herz hin, was bekundet, dass die Stromfäden dem Herzen ausweichen, dass also das Menstruum besser leitet als das Herz.

An den neben einem Herzen, welches in fünf- oder zehnprocentiger Kochsalzlösung durchströmt wurde, liegenden Messingkugeln bog sich der Äquator (Fig. 28) in einer Weise ab, welche noch viel stärker zeigt, wie die Stromfäden dem Herzen ausweichen.

Die neben einer *Gallenblase* des Frosches in den gleichen Medien liegenden Messingkugeln zeigten dasselbe Verhalten als beim Herzen (siehe Fig. 29 und 30). Da beide Gebilde auch in dem viel besser leitenden Medium, wie wir oben erfahren

haben, beim Durchströmen polarisirt, statt äquatorisirt wurden, so beweist dies, dass die örtliche und gestaltliche Disposition ein erheblich schlechteres Leitungsvermögen bei diesem Vorgang zu übercompensiren vermag; demnach ist es auch nichts Besonderes mehr, dass die Froscheier selbst in verdünnter Schwefelsäure veränderte Polfelder statt eines veränderten Äquators gebildet haben, wie wir ihn indess an der mit Messingspänen bestreuten nichtleitenden Wachskugel sehr ausgeprägt und an der Mehlteigkugel, bei welcher also wohl die Leitungsdifferenz auch noch grösser war, angedeutet erhalten haben.

Als dann die Herbstfrösche ihre Eier für das nächste Frühjahr gebildet hatten, prüfte ich das Leitungsvermögen der unreifen Eier auf die gleiche Weise, indem unmittelbar neben ein längliches Stückchen Eierstock die Messingkugeln aufgestellt wurden. Bestand das Menstruum in Wasserleitungswasser, so war eine deutliche Convergenz seitlicher Stromfäden gegen den Intraelektrolyten aus der schiefen Stellung der Kugeläquatoren zu erschliessen; diente dagegen 0·2 procentige Kochsalzlösung als Elektrolyt, so gingen die seitlichen Stromfäden parallel unabgelenkt am Eierstock vorbei. Dies ist von Bedeutung, da wir in diesem Menstruum die starke Schattenwirkung der Eierstockgruppen auf einander bei Anwendung des Gleichstromes erhalten hatten. Damit fällt die Möglichkeit hin, dass diese Schattenwirkung auf Aspiration und Vorwegnahme der Stromfäden durch die den Elektroden näheren Eier bedingt gewesen sei, worüber sogleich des Weiteren erörtert werden soll.

Zum Schlusse dieses Abschnittes wollte ich noch die bei Hühnerembryonen und Froscheiern im Gleichstrom beobachtete, höchst auffällige Abnahme der Wirkung im elektrischen Felde mit dem Abstande von den Elektroden bei gleich bleibendem Querschnitt der Strombahn auch am Metall prüfen. Ich legte daher in eine oblonge, der Länge nach zu durchströmende Schale in Stromrichtung 6 Messingkugeln von 7 *mm* Durchmesser im Abstande von 0·6—0·8 *mm* von einander. Beim Durchströmen ergab sich ein dem der Hühnerembryonen zum Theil entsprechendes Resultat. Sowohl die anodischen als die kathodischen Wirkungen nahmen,

von der Anode aus gerechnet, von der ersten bis vierten oder fünften Kugel ab, um an der letzten Kugel, also neben der Kathode eine plötzliche Verstärkung zu erfahren. Die Flächenausdehnung der kathodischen, oxydirten Polfelder entsprach diesem Verhalten nicht ganz, denn die mittleren, weniger veränderten, allerdings auch weniger deutlich begrenzten Polfelder schienen eher etwas ausgedehnter als das erste; dagegen war das Polfeld der letzten Kugel trotz seiner intensiven Veränderung sehr klein. Bei den anodischen Bläschen bildenden Polfeldern nahm, entsprechend der Intensität, also der in Zeiteinheit von ihm aufsteigenden, Bläschen auch die Ausdehnung des ganzen Feldes von der ersten bis vierten oder fünften Kugel ab; die letzte, der Kathode nächste Kugel dagegen hatte wieder ein Bläschenfeld von fast der Grösse des ersten, welches aber deutlich weniger Bläschen aufsteigen liess als jenes.

Bei der Beurtheilung dieses Versuches sind verschiedene Momente zu berücksichtigen. Die Kugeln standen in Stromrichtung hintereinander, so dass sie sich beschatten konnten; ferner waren sie derart einander genähert, dass die Verbindungslinie der Kugeln erheblich besser leiten musste, als die rein durch den Elektrolyten gehenden Bahnen neben ihnen. Ausserdem waren die beiden Endkugeln der langen Reihe bloss noch um Kugelbreite von den Elektroden entfernt und konnten daher von den daselbst abgeschiedenen Jonen direct chemisch oder durch den zwischen ihnen und dem zugewendeten Polfeld der nächsten Kugel entstehenden Polarisationsstrom erheblich beeinflusst werden. Schliesslich war auch die bloss 25 *mm* breite Strombahn im Verhältniss zu der 60 *mm* langen Kugelreihe sehr klein. Daher ordnete ich den Versuch einfacher an, unter Verwendung von bloss 3 Kugeln.

Wurden die drei Kugeln in der Mittellinie derselben Glasschale im Abstand von über zwei Kugeldurchmessern aufgestellt, so trat aus zahlreichen Versuchen hervor, dass das anodische, mit Bläschen bedeckte Polfeld der Kugeln von der Anode aus etwas an Grösse abnimmt, besonders aber, dass die Zahl der aufsteigenden Bläschen in dieser Richtung abnimmt, so dass an einer Abnahme der Stromwirkung mit dem Abstande von der

Anode trotz des allenthalben gleich grossen Querschnittes der Strombahn bei dieser Versuchsanordnung nicht zu zweifeln ist, wenn auch der Unterschied bei Weitem nicht so stark hervortritt, als er bei den Hühnerembryonen und Froscheiern sich zeigte.

Die Stromstärke musste bei dieser Anordnung, um die Zahl der aufsteigenden Bläschen gut vergleichen zu können, so gering genommen werden, dass das kathodische Polfeld nur aus einem schwachen, noch wenig scharf begrenzten Beschlag bestand, wesshalb die Grössen desselben an den drei Kugeln nicht genau genug bestimmt werden konnten, um einen sicheren Vergleich zu gestatten.

Überhaupt sind die einzelnen, sich oft widersprechenden Ergebnisse dieser scheinbar einfachen Versuche infolge des ungleichen specifischen Verhaltens auch der in gleicher Weise frisch geputzten Messingkugeln nicht ohne besondere Vorsichtsmaassregeln zu deuten. Ich habe daher obiges Resultat erst als gesichert betrachtet, nachdem ich jede der drei Kugeln nach einander an alle drei Plätze situirt und ihr Verhalten untereinander, wie mit dem Verhalten der andern Kugeln am selben Orte verglichen und diese Versuchsweise an zweimal drei weiteren Kugeln mit anscheinend demselben Erfolg wiederholt hatte.

Um die Wirkung der an den Elektroden abgeschiedenen Jonen möglichst abzuschwächen, wurde zu jedem Versuche frische Lösung genommen, und um ihre Ausbreitung durch Massenbewegung zu vermindern, wurde jede Elektrode mit einer dreifachen Hülle von Filtrirpapier umgeben. Einfacher ist es, der Lösung einige Tropfen Schwefelsäure zuzusetzen (wonach die Flüssigkeit klar bleibt), und während des Versuches abwechselnd die Flüssigkeit in der Nähe der einen Elektrode aufzusaugen und neben der anderen Elektrode wieder zuzusetzen.

Drei Bleikugeln schienen bei gleicher Anordnung, aber weniger deutlich, dasselbe Resultat zu ergeben.

Stehen die drei Messingkugeln in der Stromrichtung einander auf 0·6 *mm* genähert, so bildet die der Anode nächste Kugel mehr Blasen als die der Kathode nähere; am wenigsten, respective gar keine jedoch die mittlere Kugel.



Von besonderer Wichtigkeit war es nun, zu erfahren, ob auch bei derartig schräger Anordnung der drei in grossem Abstande hintereinander liegenden Kugeln, dass sie sich möglichst wenig beschatten können, diese bei reiner Hintereinanderlagerung beobachtete Abnahme der anodischen Polfeldbildung mit der Entfernung von der Anode noch bestehen bleibt oder aufhört.

Zu diesem Zwecke wurde die eine der drei Kugeln in die Mitte der oblongen Strombahn, eine andere nahe der Anode und der einen seitlichen Glaswand, die dritte nahe der Kathode und der anderen seitlichen Wand aufgesetzt. Nach mehrfachen anfangs gleichfalls sich widersprechenden Versuchen bin ich durch die Umstellungsmethode zu dem Resultat gekommen, dass auch hierbei die Abnahme der anodischen Wirkung mit der Entfernung von der Anode stattfindet, so dass also eine Schattenwirkung nicht wesentlich betheiligt ist.

Diese Abnahme der anodischen polarisirenden Wirkung des continuirlich fliessenden Gleichstromes in einem elektrolytischen Feld von allenthalben gleichem Querschnitt auf mehrere Intraelektrolyten mit dem Abstande derselben von der Anode muss demnach ihre Ursache in einer durch den Gleichstrom bewirkten ungleichen Beschaffenheit der elektrolytischen Strombahn selber haben.

Dieses eigenthümliche Verhalten, sowie der beobachtete, von dem des Wechselstromes abweichende Verlauf der Stromlinien des Gleichstroms gegen manche Intraelektrolyten veranlassten mich, zu prüfen, ob nicht vielleicht die Stromlinien im homogenen elektrischen Felde beim Gleichstrom sich ceteris paribus anders vertheilen, als beim Wechselstrom. Es wurden daher in eine runde Schale, ringsum nahe dem Rande sowie inmitten, kleine Messingkugeln vertheilt und von zwei entgegengesetzten Punkten des Randes aus die stark mit Schwefelsäure versetzte Glaubersalzlösung mit Hilfe von Nadelelektroden durchströmt. Es zeigte sich aber kein Unterschied in den durch die Äquatorränder der Kugeln markirten Curven von denen beim Wechselstrom.

Die Abnahme der Stromwirkung innerhalb der Strombahn bei gleichbleibendem Querschnitt derselben widerspricht anscheinend dem Fechner'schen Gesetz, dass in allen Querschnitten einer Strombahn die Stromstärke gleich gross ist.

Um der Ursache dieses Verhaltens näher zu kommen, wollte ich mich zunächst durch Messung von dem Verlauf des Potentialgefälles in der ganzen elektrolytischen Bahn unterrichten. Zu diesem Zwecke wurden an das Horizontal-Galvanometer zwei Elektroden von Platindraht angeschlossen. Die Enden dieser wurden in gleicher Länge rechtwinkelig abgeknickt und im Abstand von 10 *mm* durch eine Korkplatte gesteckt; um den Parallelismus und damit den bei allen Messungen constanten Abstand dieser Enden möglichst zu sichern, wurde noch zwischen die Handhaben beider Elektroden eine Korkplatte von geeigneter Dicke gelegt und die Elektroden durch Zusammenbinden nochmals gegen einander befestigt. Diese beiden Enden des Nebenkreises wurden stets in Richtung der mittleren Verbindungslinien der Elektroden des Hauptstromes eingesetzt und zwar der Gleichmässigkeit wegen bis auf den Boden der oblongen Glasschale, bei geringem, bloss 2 *mm* betragenden Flüssigkeitsstande.

Bei Anwendung der breiten, platten Platinelektroden für den Hauptstrom, welche auch bei den Versuchen an Embryonen gedient hatten, sowie der Platinnadelelektroden für den Messkreis, ergaben sich nun folgende Verhältnisse, welche constant hervortraten, sofern die Vorsicht angewendet wurde, die Messelektroden nach jeder Anwendung in einer Schale mit halbprocentiger Kochsalzlösung durch Eintauchen abzuspülen. Halbprocentige Kochsalzlösung bildete auch den Elektrolyten.

Mit dem schwachen Gleichstrom von 6 Bunsen (mit schon gebrauchter Säure) zeigte sich bei momentaner, bloss so lang dauernder Durchströmung, bis die Magnetnadel das Maximum ihrer ersten Schwingung erreicht hatte, der Ausschlag an allen Stellen des Elektrolyten (von den Orten der unmittelbaren Nähe der Elektroden abgesehen) fast ganz gleich gross, entsprechend dem anfänglichen Verhalten unter gleichen Umständen durchströmter, empfindlicher Froscheier; jedenfalls waren die Differenzen so gering, dass ihre eventuelle Gesetzmässigkeit nicht festgestellt werden konnte. Nach auch nur wenige, etwa 10 Secunden dauernder, continuirlicher Durchströmung dagegen stieg der Ausschlag beim Einsetzen neben der Anode erheblich höher und fiel von da allmälig gegen die

Kathode ab, neben welcher annähernd der ursprüngliche Werth bestehen blieb.

Bei Verwendung von 10 Bunsen-Elementen fand diese Steigerung so rasch statt, dass eine ursprüngliche Gleichheit im ganzen Elektrolyten nicht mehr feststellbar war; die Wirkung war schon bei der ersten Durchströmung während der Bildung des ersten Nadelausschlages neben der Anode viermal so gross als neben der Kathode und fiel von der Anode stetig ab. Ein Umrühren des Elektrolyten nach jeder Messung hatte keinen ausgleichenden Effect. Eine Zeit lang stieg diese Erhöhung der Wirkung. Später aber trat allmälig neben der Anode ein deutlicher Abfall ein, und es entstand eine starke Steigerung der Wirkung zwischen der Anode und der Mitte des Gefässes, welche weiterhin bis fast an die Mitte fortschritt und die dreifache Höhe des Ausschlages neben der Anode erreichte. Von diesem Gipfel fand nach beiden Seiten hin zunächst ein rascher, weiterhin ein allmälliger Abfall statt. Bei langfortgesetzter continuirlicher Durchströmung konnte der Abfall an der Anode bis unter den, von vorn herein fast stabilen Werth neben der Kathode sinken und die erwähnte Erhöhung in der Mitte sich vergrössern, so dass sie das achtfache des Werthes an der Anode erreichte. Durch Umrühren des Elektrolyten wurde diese ganze Steigerung, sowie der Abfall an der Anode zum Verschwinden gebracht.

Zusatz von neutraler Lacmustinctur nebst einigen Tropfen Phenolphthaleïn liess erkennen, dass die zuerst entstehende Steigerung in keiner Beziehung zu den freien an den Elektroden ausgeschiedenen Jonen stand; dass aber die secundäre Steigerung in der Nähe der Mitte dadurch bedingt war. Diese Steigerung tritt auf, wenn in grösserer Umgebung der Anode die Lackmustinctur entfärbt war; sie erreichte ihr Maximum, sobald diese Schicht der Anionen sich mit der rothen Schicht der Kationen berührte. Nach der Unterbrechung des primären Stromes zeigte das Galvanometer bei Messung an der Stelle des vorherigen Maximums einen nicht unerheblichen Ausschlag in der Richtung des primären Stromes von 1 Milliampère (gegen 60·0 Milliampère vorher beim Durchströmen); an den Elektroden dagegen entstand ein entgegengesetzt gerichteter Aus-

schlag, und zwar an der Anode von —0·3, vor der Kathode von —0·5 Milliampère.

War die Anode nicht von Platin, sondern von Kupfer, so blieb mit der Entfärbung der Lacmustinctur auch diese secundäre Steigerung aus. War die Platinkathode erheblich schmaler als die Platinanode, so trat von vornherein, auch bei bloss momentaner Durchströmung, zwischen Anode und der Mitte des Feldes eine stärkere Erhöhung der Wirkung ein, als an der Anode selber; diese auffällige Erhöhung kann gleichfalls nicht durch die freien Jonen bedingt sein.

Die Werthe ferner, die man, sei es bei kurzer oder nach langer Durchströmung, erhält, wenn man eine der Messelektroden in möglichst grosse Nähe einer Elektrode des primären Stromes, jedoch ohne sie zu berühren, setzt, sind vielmal grösser als die im Binnenraum des freien Feldes erhaltenen Werthe und fallen bei geringerer Vergrösserung des Abstandes rasch ab. Sie sind ausserdem natürlich auch noch von der Gestalt, respective Grösse dieser Elektroden abhängig: so neben einer dünnen Nadelelektrode mehrmals grösser als neben einer breiten Blattelektrode. In obigen Angaben bedeutet »neben« der Anode oder Kathode daher stets einen solchen Abstand der nahen Messelektrode von mindestens 2 *mm*.

Die Messungen wurden bisher unter Verwendung von Platinelektroden, also von polarisirbarem Material, angestellt, und dabei ein der Wirkung des continuirlichen Gleichstromes auf die gleichfalls polarisirbaren Eier und Embryonen entsprechendes Verhalten wahrgenommen.

Für die Beurtheilung der Bedeutung der auffälligen Erscheinung war es nöthig, zu wissen, ob sich diese Ungleichheiten der Wirkung auch an unpolarisirbaren Elektroden bemerkbar machen würden. Da jedoch in Innsbruck kein Zinkdraht zu erhalten war, musste ich Streifen Zinkblechs vom Klempner verwenden, die nicht aus ganz reinem Zink bestanden und daher wohl noch etwas polarisirt wurden. Auch mag die Anfertigung der Elektroden meinerseits selber mangelhaft gewesen sein.

Bei Anwendung dieser Elektroden als Elektroden des Messkreises blieb die im ersten Stadium beobachtete **typische Un-**



gleichheit der Wirkung, der Abfall von der Anode, aus; diejenige des zweiten Stadiums, also die Erhöhung an der Berührungsstelle der Anionen und Kationen, war auf ein Viertel ihrer vorherigen Grösse reducirt. Es ist also wohl zu vermuthen, dass sie ganz verschwunden sein würde, wenn die Elektroden vollkommen unpolarisirbar gewesen wären.

Die Versuche wurden durch den etwas gewölbten Boden und die ungleiche Breite der Lichtung aller meiner oblongen Glasschalen, sowie durch den auch nicht vollkommen unveränderlichen Abstand der Messelektroden erschwert; doch suchte ich, durch Variationen über die dadurch bedingten Fehler wegzukommen.

Da die unpolarisirbaren Elektroden die erste typische Verschiedenheit der Wirkung im Stromgebiete nicht erkennen liessen, so geht hervor, dass die bei Anwendung polarisirbaren Materiales beobachtete typische Abnahme der Wirkung innerhalb der elektrolytischen Bahn mit dem Abstande von der Anode bloss auf einer, an den verschiedenen Stellen ungleichen polarisirenden Wirkung des Elektrolyten, nicht aber auf einer Verschiedenheit der Stromstärke beruht, wodurch wenigstens der scheinbare Widerstreit gegen das Fechner'sche Gesetz gehoben ist.

Bei den Froscheiern, welche nur relativ kurze Zeit durchströmt worden waren, war diese erste typische Art der polarisirenden Wirkung, insbesondere die starke Erhöhung in unmittelbarer Nähe der Elektroden, also auch an der Kathode, sehr ausgesprochen zur Geltung gekommen; dessgleichen auch bei den Hühnerembryonen, sowie bei dem langen Faden von *Aethalium septicum* Verworrn's (siehe S. 120).

An den letzten Hühnerembryonen, welche über eine Viertelstunde lang durchströmt worden waren, konnte danach ausserdem noch die zweite Wirkungsweise erheblich mit zur Geltung gekommen sein, und darauf ist vielleicht das mitgetheilte, dem früheren widersprechende Resultat am Schlusse des letzten Versuches, Seite 122, zurückzuführen. Jedenfalls werden weitere Versuche nöthig sein, um die Sachlage aufzuklären.

Ich wollte ferner das Verhalten der Strombahn auch während der Ausbildung dieser ungleichen Veränderungen an den ver-

schieden gelagerten Gebilden aus specifisch reagirendem Materiale messend prüfen. Da jedoch befruchtete Hühnereier zur Zeit (im November) hier nicht mehr zu erhalten waren, musste ich mich auf das Ovarium des Frosches beschränken. Ein Stück solchen Organes wurde mitten in die durch einhalbprocentige Kochsalzlösung gebildete Strombahn gelegt und die Messelektroden an folgenden Stellen aufgesetzt: 1. neben der Anode, 2. mitten auf den Intraelektrolyten, 3. neben der Kathode; ferner an 2α, wobei die eine Nadel in dem der Anode zugewendeten Organrande steckte und die andere der Anode näher in der Flüssigkeit sich befand; 2β dieselbe Stellung nach der Seite der Kathode. Stellung 1α und 3α bedeuten, dass die eine Messelektrode der der Ziffer entsprechenden Elektrode des primären Stromes möglichst, jedoch ohne sie zu berühren, genähert war. Die ersten Versuche wurden schon vorgenommen, ehe ich unpolarisirbare Elektroden angefertigt hatte; sie sind daher nur mit Platinelektroden angestellt.

In der ersten Versuchsreihe wurde continuirlich durchströmt, die Nadeln rasch eingetaucht und so lange eingetaucht erhalten, bis die Magnetnadel nicht mehr oscillirte. Das Galvanometer zeigte in Stellung 1α einen starken Strom (z. B. 0·25 Milliampère), bei 1 wieder einen viel schwächeren Strom (z. B. 0·04 Milliampères), bei 2α stets eine erhebliche Zunahme (z. B. 0·08 Milliampères), bei 2 eine weitere Zunahme (z. B. 0·18 Milliampères), bei 2β einen steten starken Abfall bis unter die Grösse von der Stellung 2α, bei 3 einen weiteren Abfall bis ein wenig unter den Werth der entsprechenden Stellung 1, bei 3α fast denselben Werth als bei 1α. Bei derartiger Querlagerung des Intraelektrolyten, dass er die ganze Breite der Strombahn einnahm, war die Steigerung bei 2α und besonders bei 2 mehrmals grösser, der Abfall bei 2β dann aber vielmals stärker als bei Längsstellung, wobei die Strombahn in halber Breite frei blieb.

Bei Längsstellung des Intraelektrolyten ist die Zunahme auch in der freien Strombahn neben dem Intraelektrolyten deutlich ausgesprochen. Bei Anwendung stärkerer, z. B. zweiprocentiger Kochsalzlösung wurde die Steigerung der Stromstärke bei 2α und 2 im Intraelektrolyten nochmals um das Mehrfache vergrössert.

Es ergab sich also eine starke Steigerung innerhalb und in der Umgebung des Intraelektrolyten, am stärksten inmitten desselben, weniger stark am Anodenrande, noch weniger am Kathodenrande desselben. Diese Steigerung betrug das sechs- bis zwölffache der Stärke des primären Stromes an den Stellen vor und hinter dem Intraelektrolyten. Nach der Unterbrechung des primären Stromes war dagegen an keiner Stelle mehr ein Strom mit meinem Instrumente nachweisbar; eine eventuelle wirkliche äussere oder innere Polarisation des Eierstockes konnte demnach bei der Empfindlichkeit des Instruments nur unter 0·01 Milliampère betragen.

Dieses Verhalten des Intraelektrolyten wich also bedeutend von dem vorher bloss am Elektrolyten, gleichfalls bei continuirlicher Durchströmung beobachteten Verhalten ab.

Obgleich dieses Verhalten bloss einen Abweg, der uns von unserer Aufgabe wegführt, darstellt, wie ich nach weiteren Versuchen einsah, sollen doch die zur Aufklärung vorgenommenen Experimente in ihren Ergebnissen mitgetheilt werden, um einen, vielleicht gleich mir unerfahrenen Leser vor einer falschen Deutung zu bewahren.

Um zunächst die Wirkung der continuirlichen Durchströmung zu eliminiren, prüfte ich das Verhalten bei bloss momentanem Stromschluss; hier konnte natürlich nicht die Ruhestellung der Magnetnadel abgewartet werden, sondern das Maximum des ersten Ausschlages musste notirt werden.

Die Methode des Eintauchens der Elektroden mit der Hand ist aber bei diesem Modus natürlich mit einem Fehler verbunden, indem bei raschem Eintauchen die erste Schwingung der Nadel nicht unerheblich grösser ausfällt, als bei langsamem Eintauchen. Da jedoch mein Stromschlüssel so primitiv war, dass beim Schluss und Öffnen durch ihn der Tisch erschüttert und daher die Magnetnadel abgelenkt wurde, musste ich die Methode beibehalten und durch möglichste Gleichmässigkeit den so bedingten Fehler zu verringern suchen; doch ist es klar, dass infolge dessen geringe Verschiedenheiten der Stromstärke, wie sie zwischen Ort 1 und 3 auch bei bloss momentanem Stromschluss zu bestehen scheinen, im Einzelnen nicht deutlich beurtheilt werden konnten, so dass bloss die Summe aller in Folgendem

zu besprechenden Beobachtungen hierin einen Schluss gestattet.

Die Methode der momentanen Durchströmung auf den Eierstock des Frosches als Intraelektrolyten angewandt, ergab nun z. B. folgende, theils bei Querlage desselben im obigen Sinne, theils bei Längslage gewonnenen Werthe in Milliampères:

| Ort der Messung | Bei Querlage | | | | Bei Längslage | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | In halbprocentiger Kochsalzlösung | | In zweiprocentiger Kochsalzlösung | In Wasserleitungswasser | In halbprocentiger Kochsalzlösung | | | |
| | | | | | In der Linie des Ovarium | Neben dem Ovarium | In der Linie des Ovarium | Neben dem Ovarium |
| 1 | 0·015 | 0·02 | 0·015 | 0·02 | 0·02 | 0·02 | 0·03 | 0·03 |
| 2 α | 0·09 | 0·08 | 0·10 | 0·04 | 0·03 | 0·05 | 0·07 | 0·05 |
| 2 | 0·60 | 0 62 | 1·50 | 0·085 | 0·10 | 0·07 | 0·12 | 0·09 |
| 2 β | 0·03 | 0·05 | 0·06 | 0 03 | 0·02 | 0·025 | 0·03 | 0·03 |
| 2 | 0·02 | 0·01 | 0·01 | 0·02 | 0·02 | 0·03 | 0·02 | 0 03 |

Es ergab sich also bei momentaner Durchströmung wesentlich dasselbe Verhalten, wie es nach continuirlicher Durchströmung beobachtet worden war; nur war die Wirkung auf den Intraelektrolyten und in der Nähe desselben, nach der Amplitude der ersten Schwingung zu urtheilen, noch mehrmals grösser als in der Flüssigkeit, indem die Stromwirkung im Intraelektrolyten das vierzig- bis hundertfache der Wirkung im Elektrolyten erreichte. Wenn auch von dieser Wirkung ein Theil nur scheinbar, nur auf die Trägheit der Magnetnadel zurückzuführen ist, so bleibt doch immer noch ein ungeheuerer Erfolg übrig.

Am Schlusse jeder, mit demselben Object angestellten Versuchsreihe wurden die Nadeln an den fünf Orten in gleicher Weise aufgesetzt ohne gleichzeitige Durchströmung; und es ergab sich nirgends mehr ein Ausschlag der Magnetnadel, trotz der inzwischen an dem Ovarium aufgetretenen starken morphologischen Polarisation. Dieses eigenthümliche Verhalten musste nun auf seine Ursache zurückgeführt werden.

Da ich im ersten Momente über seine Bedeutung nicht klar war, prüfte ich sogleich die weichen Organe des Mutterfrosches, dem das Ovarium entnommen war; und alle zeigten wesentlich dasselbe Verhalten, nur war die Steigerung bei verschiedenen Organen quantitativ verschieden und stand anscheinend in Abhängigkeit von der Dicke des mit der Nadel durchstochenen Organes. Um zu sehen, ob andere organische Bildungen ähnlich sich verhielten, wurde Weizenmehl mit halbprocentiger Kochsalzlösung angerührt, und der so gebildete Teig in die Strombahn gelegt. Es trat wieder die gleiche Erscheinung auf. Da ich anderen Tages die annähernd unpolarisirbaren Elektroden gemacht hatte, verwendete ich auch diese, und da zeigte sich, dass jetzt die Verstärkung der Stromwirkung auf der Leber und auf dem Teige zwar noch evident vorhanden war, aber bloss das drei- bis vierfache der Wirkung im Elektrolyten erreichte.

Um jede Berührung des Organes oder des Teiges zu vermeiden, machte ich in dieselben entsprechend situirte, mit Flüssigkeit aus der Umgebung angefüllte Löcher und hielt in diese die Messelektroden; es ergab sich jedoch wieder das frühere Resultat.

Nachdem somit festgestellt war, dass hier nicht, wie bei den Versuchen ohne Intraelektrolyten, bloss eine Ungleichheit der Polarisation bei gleicher Stromstärke, sondern eine wirkliche Ungleichheit der Stromstärke vorlag, kam ich der Ursache näher, was allerdings bei jedem anderen Untersucher, der nicht, wie ich, so gut als zum ersten Male mit Elektricität experimentirte, wohl früher der Fall gewesen wäre.

Da auszuschliessen war, dass hier eine wirkliche Production von elektrischer Kraft, ausgelöst durch den primären Strom, vorliege, weil die Physiologen diese Fähigkeit der Organe längst wahrgenommen haben würden, so blieb nur die Möglichkeit, dass die geprüften Körper so viel schlechter als das verwendete Menstruum leiten, dass sie ein starkes Ausweichen des Stromes in die den Intraelektrolyten umgebende Flüssigkeit veranlassen.

Die beobachtete Erscheinung beruhte dann nicht auf einer Vermehrung der Stromstärke in den ganzen bezüglichen Stromquerschnitten, sondern bloss auf einer localen Vergrösserung der Stromdichte an einzelnen Stellen derselben.

Gegen diese Annahme schien jedoch zu sprechen die in der Tabelle auf Seite 191 mitgetheilte Beobachtung, dass auch bei Verwendung von Wasserleitungswasser als Elektrolyten, welches doch voraussichtlich schlechter als das Ovarium leiten wird, an diesem eine Steigerung der Stromwirkung, wenn auch nur um das Vierfache, wahrgenommen worden war.

Dass aber das letztangenommene Moment stark genug in diesem Sinne zu wirken vermag, zeigte sich, nachdem ich drei Glasbälkchen über einander quer mitten in die Strombahn bei sonst der früheren gleichen Versuchsanordnung gelegt hatte. Es ergaben sich an, den früheren entsprechenden Örtlichkeiten folgende Resultate:

| Ort der Messung | Unpolarisirbare Elektroden | | Platinelektroden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | | Flüssigkeit, umgerührt |
| 1α | — | 0·36 M. A. | 0·24 | — |
| 1 | 0·32 M. A. | 0·33 | 0·09 | 0·11 |
| 2 | 0·60 | 0·69 | 0·94 | 1·40 |
| 3 | 0·22 | 0·30 | 0·015 | 0·025 |
| 3α | — | 0·22 | 0·09? | — |

Es zeigte sich also eine ähnliche Verstärkung der Wirkung in der Umgebung der Glasbälkchen wie bei den Organen und dem Mehlteig.

Damit ist aber zugleich ein neues Räthsel erstanden. Ich habe nämlich nicht beobachtet, dass der auf Seite 121 erwähnte, in der Lücke zwischen der Wandung und dem grossen Hühnerembryo in Stromrichtung hinter diesem liegende kleine Embryo besonders stark verändert worden wäre. Im Gegentheil, er blieb fast unverändert, obgleich der Strom in verstärktem Maasse durch diese Strasse hätte gehen und auf ihn treffen müssen; auch blieb die diesem Strom anliegende Fläche des grossen Embryo fast unverändert.

Da das Versuchsmaterial jetzt nicht mehr zu haben ist, muss ich auf die jetzige Weiterführung der Untersuchung ver-

zichten; und aus dem oben erwähnten Grunde gedenke ich auch nicht, sie später wieder aufzunehmen.

## V. Abschnitt.

### Erklärungsversuche und Zusammenfassung.

Fragen wir zunächst nach den Ursachen der allgemeinsten Verhältnisse der in den vorstehenden Abschnitten geschilderten Erscheinungen, also nach den Ursachen der Scheidung der Oberfläche der intraelektrolytär durströmten Gebilde in zwei veränderte Polfelder und einen zwischen ihnen gelegenen gürtelförmigen Äquator.

Wir sahen, dass blos an denjenigen Stellen der Oberfläche der morphologisch polarisirbaren Gebilde, seien es lebende Organismen oder Metalle oder sonstige von uns reactionsfähig gemachte Gebilde, die polaren Veränderungen stattfanden, an welchen zu erschliessen, ja durch Versuche direct nachzuweisen war, dass daselbst Stromfäden ein- oder austraten, während an anderen, zwar kräftig durchströmten und mit dem Elektrolyten benetzten Stellen, an welchen aber Stromfäden-Ein- und Austritt nicht, respective nur in minimalem Maasse möglich war, unverändert blieben.

Daraus war zu erschliessen, dass die beobachteten polaren Veränderungen an den Ein- und Austritt von Stromfäden gebunden sind.

Ferner fanden diese Reactionen nur an benetzten Stellen statt; an trocken durchströmten Froscheiern blieben die bezüglichen Veränderungen aus; so dass also die Anwesenheit einer geeigneten Flüssigkeit, eines Elektrolyten als weitere Bedingung anzusehen ist.

Neben den äusseren Veränderungen fehlte es auch nicht ganz an inneren Veränderungen. Selbst an Metallen sind solche wahrnehmbar. Wenn ich ein früher durchströmtes Bleistück abgeschabt und blank polirt hatte, so wurden manchmal, auch nach Monaten noch, beim Einlegen desselben in Salzsäure von geeigneter Concentration die früheren Polabschnitte wieder erkennbar, indem sie rascher verändert wurden als der frühere Äquator. Diese inneren Veränderungen durch den Strom sind

von den Accumulatoren her bekannt; die hier beobachtete Localisation derselben aber verdient vielleicht eingehendere Untersuchung. Auch treten unter Umständen Erscheinungen von Passivität des Bleies, nach dem Durchströmen, am Äquator auf.

Die lebenden Gebilde haben wir bis jetzt zumeist nur von aussen betrachtet, und wissen daher noch nicht, wie weit sich Veränderungen, die denen der Oberfläche ähnlich sind oder mutatis mutandis ihnen entsprechen ins Innere erstrecken, so dass wir unser Urtheil vorläufig beschränken müssen. Nur an den durchscheinenden Eierstockseiern des Frosches und den Fischeiern, sowie an den Hühner-, Eidechsen- und Mausembryonen glaubten wir schliessen zu dürfen, dass die wahrgenommenen intensiven Trübungen der Polfelder sich ins Innere fortsetzen und die ganzen Polabschnitte betreffen.

Es ist also zunächst zu fragen: Warum wird nicht die ganze Oberfläche der Gebilde, soweit sie dem Ein- und Austritt von Stromfäden dienen könnte, also soweit sie nicht der Glaswandung unmittelbar anliegt oder aus dem Elektrolyten frei heraussteht, sondern vom durchströmten Elektrolyten in genügender Dicke der Schicht umgeben ist, verändert?

Eine spätere Frage wird es sein, warum nicht auch die blos durchflossenen Theile der benetzten Oberflächen, siehe Seite 124, sowie das durchströmte Innere der bezüglichen Organismen, insbesondere die Substanz der Äquatorscheiben entsprechende Veränderungen erfahren.

Da wir die Stellen der polaren Veränderungen an jedem Gebilde durch die ihm gegebene Lagerung zu den Elektroden beliebig bestimmen konnten, so muss die Oberfläche jedes dieser Gebilde also an allen Stellen reactionsfähig auf den elektrischen Strom sein. Daher müssen den anderen, vom Elektrolyten umgebenen, aber unverändert bleibenden Theilen der Oberfläche eines Intraelektrolyten entweder zu wenig Stromfäden zugeführt werden, um durch ihren Ein- und Austritt eine sichtbare Wirkung hervorbringen zu können, oder die an sich in genügender Zahl hingeführten Stromfäden müssen am Eintritt verhindert worden sein, was bei der Gleichheit der ganzen Oberfläche nur durch ein besonderes Agens geschehen kann.

Als solches Moment wurde im vorigen Abschnitt ein zwischen den beiden Polfeldern circulirender, dem primären Strom entgegengesetzter, also negativer Polarisationsstrom angenommen. Mit dem zuletzt beschafften Galvanometer habe ich diesen Strom an einem metallischen Intraelektrolyten unmittelbar nach der Unterbrechung des galvanischen Hauptstromes direct nachgewiesen, indem ich einen intraelektrolytär durchströmten Kupferdraht, um die polarisirende Wirkung der durchströmten Flüssigkeit auf die Messelektroden auszuschalten, rasch aus der halbprocentigen Kochsalzlösung, in der er durchströmt worden war, in frische solche Lösung übertrug und die blanken Kupferdrahtenden des Galvanometerkreises auf die Polfelder oder neben dieselben aufsetzte.

Der Strom war dem primären Gleichstrom entgegengesetzt gerichtet und betrug im Maximum bei meiner Anordnung sofort nach der Unterbrechung des primären Stromes 1, 5 M. Amp., fiel aber rasch ab. Der Intraelektrolyt verhält sich natürlich wie ein Accumulator. Auf die gleiche Weise gelang der Nachweis auch an dem mit dem Wechselstrom behandelten Intraelektrolyten nach der Unterbrechung des primären Stromes, nur war die Richtung zum primären Strom nicht zu beurtheilen. Der Polarisationsstrom zeigte sich ein wenig stärker als der nach dem Gleichstrom beobachtete; freilich war auch der primäre Strom erheblich, mindestens dreimal stärker, als der verwendete Gleichstrom. Die specielle Ursache dieses letzteren Polarisationsstromes, sowie überhaupt die qualitative Beschaffenheit des vom Wechselstrom erzeugten Polfeldes bedürfen wohl der Untersuchung. Wenn auch Drechsel schon die Thatsache der Polarisation der Elektroden im Wechselstrom nachgewiesen hat, so ist doch die Alkaliabscheidung an der Kathode und an der kathodisch beschaffenen Seite eines metallischen Intraelektrolyten, also am sogenannten »anodischen« Polfeld, nur eine sehr geringe, wie ich oft beobachtet habe, nachdem dem Elektrolyten Phenolphthallein zugesetzt war. Daher kann immerhin die relative Stärke des nach der Durchströmung nachweisbaren Polarisationsstroms Befremden erregen.

Für das Verhalten der Metalle, deren Äquator wir zunächst besprechen wollen, ist von Bedeutung, dass beim Fehlen einer

elektromotorischen Gegenkraft auch durch den schwächsten elektrischen Strom schon Elektrolyse veranlasst wird, und somit die an den Ein- und Austrittsstellen des Stromes an der Oberfläche des Metalles abgeschiedenen Jonen eine Wirkung hervorbringen müssen.

Bei den Metallen summiren sich die Reactionen also einfach mit der Stromdauer; und wenn, von der in der Mitte liegenden Indifferenzlinie abgesehen, allenthalben Stromfäden eintreten, kann schliesslich ausser dieser, nur ein Minimum breiten Linie bloss dasjenige Stück blank bleiben, welches durch den negativen Polarisationsstrom genügend geschützt ist. Vorher aber besteht bei schwachem Strom längere Zeit für die Besichtigung ein grösserer Äquator, dessen Grösse durch ungenügende locale Stromdichte bedingt ist.

Bei unseren lebenden Objecten ist wohl zu vermuthen, dass mit der sichtbaren morphologischen Polarisation eine elektrische Polarisation verbunden ist, ganz abgesehen von der sogenannten »inneren Polarisation feuchter Leiter« nach du Bois-Reymond; verhält sich doch bei den Muskeln und Nerven nach L. Hermann jeder absterbende Querschnitt negativ gegen den lebenden; und unsere Polfelder sind, wie wir an den Froscheiern sahen, eine Substanz, welche an den Theilungsvorgängen der Zelle nicht mehr theilnimmt, sondern unter Umständen von den Zellen direct abgestossen, eliminirt wird, und welche auch nicht mehr jener Veränderungen (Vacuolisation etc.) fähig ist, wie sie sonst beim allmäligen Absterben der Eier beobachtet werden.

Wesentlich um diese Polarisation nachzuweisen hatte ich am Schlusse meiner Untersuchungen das erwähnte Horizontalgalvanometer beschafft, dessen Theilung Zehntel Milliampère noch gross anzeigt, und welches auf Hundertel M. A. noch reagiren soll. Aber weder beim Aufsetzen auf die mit dem Gleichstrom von 8 Bunsen durch directes Anlegen der Elektroden stark weisslich polarisirten Hühnerembryonen, noch auf den polarisirten Eierstock des Frosches gelang es mir, an diesem Instrument einen Ausschlag hervorzubringen; auch nicht wenn die Messelektroden sehr nahe neben einander standen, und wenn sie direct an die Stellen der Elektroden des primären Stromes

aufgesetzt worden waren. Um eine Nebenschliessung zu verhindern, waren die Embryonen nach dem Durchströmen dem Elektrolyten entnommen und auf trockenes Fliesspapier gelegt worden. Dasselbe negative Resultat ergab sich nach Behandlung dieser Objecte mit dem Wechselstrom beim Aufsetzen einer Elektrode an der Stelle einer früheren Elektrode und der anderen auf den Äquator. Doch zeigte dieses Galvanometer auch den Muskelstrom des Froschmuskels selbst bei wirksamster Anordnung nicht an. Den Physiologen dagegen wird es ein Leichtes sein, mit dem du Bois-Reymond'schen Multiplicator die Entscheidung über den hypothetischen Strom zu geben.

Ist der Polarisationsstrom von genügender Stärke, so kann er, wie bei den metallischen Intraelektrolyten zur Ableitung einer scharfen, der allmäligen Abgleichung entbehrenden Grenze der Polfelder gegen den Äquator verwendet werden. Aber auch ohne diesen Strom muss sich bei den lebenden Wesen eine scharfe Grenze ergeben, da nur durch Ströme, welche die Reizschwelle überschreiten, die polare Reaction ausgelöst werden kann, während benachbarte Stellen nur wenig geringerer Einwirkung unverändert bleiben werden.

Unter Berücksichtigung der Reizschwelle wird es verständlich, dass bei stark geschwächtem Strom selbst nach stundenlanger Durchströmung die Froscheier nur in sehr geringer Ausdehnung polare Veränderungen darboten, und dass weiter seitlich im runden Stromfelde, also in noch geringerer Stromdichte stehende Eier gar keine Reaction mehr erkennen liessen. Diese beiden Verhaltungsweisen würden bei der Zurückführung des Äquators bloss auf einen Polarisationsstrom natürlich nicht zu erklären sein.

Wie sich die Breite des durch dieses Moment bedingten Äquators zu der durch den hypothetischen Polarisationsstrom bedingten verhalte, wird erst nach der Nachweisung der Stärke dieses letzteren erörtert werden können.

Alle Stellen, an welchen die für die Auslösung der polaren Veränderungen bestehende Reizschwelle nicht überschritten wird, werden sich solange nicht verändern, bis schliesslich von den Polfeldern aus das einheitliche lebende Gebilde durch die Veränderung zu vieler oder zu lebenswichtiger Theile, oder

durch eventuelle innere Wirkung der Durchströmung (durch innere Polarisation) als Ganzes getödtet worden ist und daraus resultirende anderweite, auch auf den Äquator sich erstreckende Alterationen vor sich gehen; wie wir denn an Blastulae und Gastrulae nach langer Durchströmung den ganzen Äquator sich plötzlich in toto grau verfärben sahen.

Die Reaction nach Überschreitung der Reizschwelle im Bereiche der Polfelder war bei demselben Objecte, dem Froschei oder dem Tritonei je nach der Stärke und Dauer der Gesammteinwirkung eine örtlich, graduell und vielleicht auch qualitativ verschiedene. Während mit den schwächsten Strömen behandelte Frosch- und Tritoneier ihre kleinen Polfelder unter minimalem Durchtritt von Eiinhalt durch die Eirinde nur verfärbten, entstand bei starkem Strom an der Grenze des Polfeldes ausser grossen Austritten von Eiinhalt eine starke, wohl auf Contraction des Rindenprotoplasma eingeleitete Furche; bei geeigneter Stromstärke und Dauer blieben die elektrischen Pole des Eies fast unverändert und die starke Veränderung der Eirinde localisirte sich in der Nähe der Niveaulinien. Dies alles sind Erscheinungen, die ihrer Natur nach an die specifisch vitalen Eigenschaften der Objecte anknüpfen. Weniger grell gegen den Äquator abstechend war die Polfeldgrenze an den Gehirnblasen der Hühner-, Eidechsen- und Mausembryonen; bei diesen Gebilden sowie bei Gallenblasen konnte ausserdem der Äquator durch lange fortgesetzte Durchströmung unter successiver Verkleinerung zum Verschwinden gebracht werden. An den Extremitäten der Hühner-, Eidechsen- und Mausembryonen, sowie an der Allantois der beiden ersteren war überhaupt keine scharfe Grenze zwischen Polfeld und Äquator vorhanden, ein Verhalten welches besonderer Aufklärung bedarf.

Gehen wir nun zur Ursache der speciellen Gestaltverhältnisse der Polfelder und damit auch des zwischen ihnen gelegenen Äquators über, so ist zuerst ein Moment im Zusammenhange zu besprechen, dem wir sowohl an organischen wie an anorganischen Gebilden wiederholt begegnet sind, und welches als Stromschatten bezeichnet worden ist.

Wir sahen, dass manche Flächen des Intraelektrolyten die Veränderungen nicht in derjenigen Intensität darboten

wie sie nach der Dichtigkeit der Stromfäden im homogenen elektrischen Felde an der betreffenden Stelle und nach der Richtung der betreffenden Fläche zu den Stromfäden zu erwarten gewesen wären. Auf solche Flächen bezog sich der Ausdruck, dass sie sich im Stromschatten befänden. Unter im Stromschatten befindlichen Flächen eines Intraelektrolyten verstehen wir demnach diejenigen Theile seiner Oberfläche, auf welche bei seiner Durchströmung weniger Stromfäden treffen, als nach der Lage der Fläche zu den Stromfäden des homogen gedachten elektrischen Feldes ihr zukommen würden.

Nach dieser willkürlichen, jedoch für uns zweckmässigen Definition ist der Stromschatten also durch Ablenkung der Stromfäden aus ihrer Richtung im homogenen Felde bedingt, und zwar entweder infolge von Anziehung oder Abstossung derselben durch den Intraelektrolyten.

Der Schatten durch Anziehung von Stromfäden besteht in der Vorwegnahme von Stromfäden durch den Elektroden näher befindliche Theile eines besser als der Elektrolyt leitenden Intraelektrolyten, also unter Benachtheiligung der darauf folgenden Theile, so z. B. durch die Ränder und angrenzenden Seitenflächen von Furchen, welche gegen die Elektrode gewendet sind, welche also in Richtung des Stromes stehen; wie wir solchen Schatten an derartig orientirten Furchen von Froschembryonen, an der gefalteten älteren Gastrula des Triton und an genügend tief gewölbten Stücken der Vorderhirnblasen des Hühnerembryo gesehen haben. Ferner bekundeten wesentlich denselben Vorgang Froscheier, welche in einer längs des Stromes gerichteten Drahtgabel lagen, sowie das beim Durchströmen des Feldes unverändert gebliebene Stanniolbänkchen innerhalb des Stanniolringes. Ferner zeigt sich dasselbe an den schief zur Stromrichtung liegenden länglichen Gebilden, wie den Gallenblasen der Kaninchen, an den Eiern von Tritonen und Fröschen, welche, in eine Glasröhre aspirirt, dadurch stark länglich geworden und durch seitlich daneben liegende Eier schief zur Röhre gestellt waren, ebenso wie an dem schief liegenden Metalldraht. Alle diese behielten beim Durchströmen einen nicht rein seitlich, sondern schief gegen die Elektroden gewendeten, wie wir sagten, anscheinend »bestrahlten« Äquator,

der also bei gewöhnlichem Verlauf der Stromfäden, wie er im homogenen Felde stattfindet, von ebenso vielen Stromfäden getroffen worden wäre, als die angrenzenden, noch den gleichen Winkel mit der geraden Verbindungslinie beider Elektroden bildenden Theile der Polfelder. Trotz dieses gleichen Winkels ist der eine Theil unverändert, weil ihm durch die der Elektrode nähere Nachbarschaft die Stromfäden grösstentheils vorher weggesaugt worden sind. Auch die mit dem Abstande von der Anode abnehmende anodische Veränderung der Knollen des Fadens von *Aethalium septicum* nach der Abbildung Verworrns' könnte neben dem auf S. 191 erörterten Moment auf Vorwegnahme von Stromfäden durch die der Anode näheren Theile beruhen, da die Durchströmung doch wohl in gewöhnlichem Wasser stattfand und das Protist also besser leitete als der Elektrolyt. Im Wesentlichen gleichfalls derselbe Vorgang, wenn auch ein wenig modificirt, trat an einer quergestellten Drahtgabel ein; ebenso natürlich auch, als zwei rechtwinkelig zum Strom orientirte, einander nahe, leitend verbundene Platten durchströmt wurden; dabei bekam keine von beiden an der Innenfläche ein Polfeld, wie es sofort geschieht, wenn die leitende Verbindung unterbrochen wird. Dem ersteren dieser beiden Fälle Ähnliches beobachteten wir im Bereiche des Organischen an den in Wasser durchströmten, geschwächten Morulae des Frosches und Triton, welche zwei Generalpolfelder bildeten. Diese Polfelder nahmen die ganze gegen die Elektrode gewendete Seite der Zellen ein und griffen wohl auch ein wenig über die Ränder herum nach der Gegenseite; aber die beiden Begrenzungsflächen der vorhandenen kleinen, seitlich gerichteten Furchen blieben einige Zeit lang unverändert, gleich wie in Richtung des Stromes stehende Furchen, aber unter etwas anderer Vermittelung. Während bei letzterer Stellung in die Tiefe der Furchen keine Stromfäden gelangen, weil die in die Öffnung der Furche eingetretenen Stromfäden vorher in die beiden Seitenwände übertreten, werden die auf die beiden Aussenflächen der querstehenden Gabel oder Furche fallenden Stromfäden durch die leitende Verbindung derselben in einander übergeleitet und so die weniger gut leitende Flüssigkeit des Binnenraumes umgangen, respective die auf der einen Seite



eingetretenen Stromfäden gehen durch den besser leitenden Verbindungstheil, um erst auf der anderen Seitenfläche wieder auszutreten.

Der Stromschatten durch Abstossung von Stromfäden findet statt, wenn der Intraelektrolyt schlechter leitet als der Elektrolyt; da, entsprechend dem Ohm'schen Gesetz, der Strom in der dem relativen Leitungsvermögen entsprechenden Stärke mehr durch den besser leitenden Theil geht. Es blieben daher z. B. an den aus mit Wasser angerührtem Mehlteig gebildeten Kugeln die Polseiten unverändert, und nur am Äquator der Kugel wurden die an der ganzen Oberfläche befindlichen Messingspäne polarisirt. Dasselbe war natürlich der Fall, wenn ein schlechter leitender Körper in Richtung des Stromes vor dem Intraelektrolyten lag, wie Fett vor der Gallenblase, Luftblasen auf der Metallkugel oder Glasbalken vor den Froscheiern. Doch haben die den Elektroden näheren, also gegen sie vorspringenden Theile immer noch eine Begünstigung für den Stromfädeneintritt vor den seitlichen Theilen voraus, welche ein gewisses Maass von geringerem Leitungsvermögen zu übercompensiren vermag. Dies sprach sich darin aus, dass in fünfprocentiger Kochsalzlösung die nach unserer Beobachtung schlechter leitende, runde Gallenblase noch grüne Polfelder statt eines grünen Äquators bildete.

Eine etwas schwieriger zu verstehende Art anscheinender Abstossung von Stromfäden haben wir an dem metallischen rechten Winkel gesehen, dessen einer Schenkel normal zum Strome des homogenen Feldes stand und auf der Seite, welche dem in Richtung des Stromes stehenden Schenkel zugewandt war, blank blieb, obgleich die Fläche direct der anderen Elektrode zugewendet war. Das Nöthige über diesen Fall ist im vorigen Abschnitte schon gesagt, siehe S. 154 u. f. Nach dem Vorstehenden kann noch hinzugefügt werden, dass sich das ganze Verhalten auf den Fall einer Metallgabel reducirt, deren einer Schenkel quer, deren anderer Schenkel in Längsrichtung zum Strome orientirt ist; die das freie Ende des Querschenkels umgehenden, scheinbar abgestossenen Stromfäden sind im Gegentheil von ihrer im homogenen Felde seitlichen Bahn wie durch Anziehung abgelenkte Stromfäden. Hiebei

braucht das Wort »Anziehung« nicht im wörtlichen Sinne gedacht zu werden, sondern als abgekürzter Ausdruck dafür, dass durch das Convergiren der benachbarten Stromfäden gegen das Metall die Bahn im Elektrolyten zum Theil frei wurde und daher seitliche Stromfäden in diesen Theil einbogen.

Wir haben noch Thatsachen kennen gelernt, welche auf eine weitere Art des Stromschattens im Sinne unserer Definition hinzuweisen scheinen, auf einen Stromschatten infolge localen Verbrauches oder localer Abschwächung von Stromfäden durch eine Arbeitsleistung; so z. B. die geringe Veränderung von Eierstockeiern, welche durch benachbarte, der Elektrode näher stehende, aber entsprechend vorspringende Eier von der directen Bestrahlung durch diese Elektrode ausgeschlossen sind und anscheinend nur die Stromfäden erhalten, welche schon das davor gelegene Ei passirt haben, ferner die Beobachtung, dass zwei zusammengebundene und quer zur Berührungsfläche durchströmte Gallenblasen an diesen Flächen erst erheblich später sich verändern, als an den direct bestrahlten Aussenflächen, eine entsprechende Beobachtung auch an zusammengedrängten Froschembryonen. Eine solche Erklärung dieser Thatsachen würde jedoch dem Gesetze, dass jede locale Stromschwächung alle Querschnitte der ganzen Strombahn in gleicher Weise afficirt, widersprechen; es wird daher eine andere Erklärung der bezüglichen Erscheinungen zu suchen sein.

Wohl nicht durch Stromschatten bedingt war das Ausbleiben der Veränderung an der Fläche der platt ausgebreiteten Keimscheibe des Hühnchens. Diese Fläche lief einfach parallel den Stromfäden des homogenen Feldes, und infolge der nur geringen Leitungsdifferenz convergirten seitlich von ihr verlaufende Stromfäden nicht in genügender Anzahl gegen sie, um die Reizschwelle zu überschreiten.

Nach diesen Erörterungen können wir zu einer kurzen Besprechung der Richtung der Grenzlinien der Polfelder zu den Niveauflächen des umgebenden, homogenen elektrolytischen Feldes übergehen.

An unserem ersten Untersuchungsobjecte, den Froscheiern, hatte sich gezeigt, dass die Grenzlinien der Polfelder gegen den

Äquator den Richtungen der Niveauflächen des umgebenden elektrolytischen Feldes entsprechen; und diese Übereinstimmung hätte leicht zu einer falschen Verallgemeinerung verführen können. Doch die an länglichen, schief zu den Stromlinien stehenden Gebilden, wie Gallenblasen und Embryonen, beobachteten Abweichungen der Polfeldgrenzen von diesen Niveauflächen wiesen auf den wahren ursächlichen Zusammenhang hin; zumal da bei der Stellung dieser Gebilde mit der Längsaxe in Richtung der Stromlinien oder dieser Niveauflächen die Polfeldränder wieder annähernd die Niveauflächenrichtung erlangten. Dadurch wurde klar, dass die Lage und Richtung des Äquators sowohl von der Gestalt der Intraelektrolyten wie von der Lage derselben zur Richtung der Stromfäden abhängig ist.

Dass jede Wirkung an einem in sich homogenen Intraelektrolyten, welche sich auf ihm begrenzt, mit einer äquipotentialen Grenze des Intraelektrolyten abschliessen muss, ist selbstverständlich. Es bleibt also bloss übrig, uns auf elementarste Weise eine Vorstellung darüber zu bilden, warum diese äquipotentialen Linien des Intraelektrolyten bei Kugelgestalt desselben sowie bei einigen anderen Formen zugleich die Richtung der äquipotentialen Flächen der betreffenden Stelle des homogenen Elektrolyten besitzen, und warum dies bei den abweichenden Gestaltungen nicht der Fall ist.

Wir nehmen an, der in einem runden homogenen elektrolytischen Felde, dessen Elektroden am Rande einander gegenüberstehen, liegende Intraelektrolyt sei so klein, dass die Stromdichte in seinem Bereiche allenthalben wesentlich die gleiche sei; und ferner, zunächst wenigstens, dass der Intraelektrolyt das gleiche Leitungsvermögen besitze als der Elektrolyt. Alsdann werden die Stromfäden durch ersteren nicht abgelenkt. Die einen kugeligen Intraelektrolyten tangirenden Stromfäden bilden mit ihren Berührungspunkten dann nicht bloss für den Intraelektrolyten eine äquipotentiale Linie, weil sie die Linie allenthalben gleich minimaler, nämlich keiner Wirkung darstellen; sondern, da aus geometrischen Gründen diese Tangentenlinie eine rechtwinkelig zu den betreffenden Stromfäden stehende Linie ist, ist sie zugleich auch eine

äquipotentiale Linie für das homogene elektrolytische Feld. Die letztere Annahme trifft zwar genau bloss für ein aus parallelen Strahlen gebildetes sowie für ein concentrisches Strahlenbündel zu, dessen Symmetrie-Axe durch den Mittelpunkt der Kugel geht, also eigentlich bloss für Kugeln, die in der mittleren, geraden Verbindungslinie der Elektroden gelegen sind; jedoch werden auch an den seitlich im Stromfelde stehenden Kugeln die Abweichungen so gering sein, dass sie an den uns angehenden Objecten, den Froscheiern, nicht wahrnehmbar sind. Auch die durch den Umstand, dass die Froscheier nicht genau kugelig sind, bedingten Abweichungen werden kaum festzustellen sein. Da der Äquator die Zone geringster Veränderung, die Tangirungslinie aber die Linie ohne Einwirkung ist, so wird bei symmetrischer Lage der Kugel zu beiden Elektroden die Tangirungslinie die Mittellinie des Äquators darstellen. Die durch andere Stellung der Eier bedingten Abweichungen werden immer nur sehr klein sein. Dagegen waren die durch die mangelnde Homogeneität der Eier hervorgebrachten Abweichungen so erheblich, dass wir sie mit Leichtigkeit wahrnehmen konnten. Da diese sich jedoch auf die obere Hemisphäre beschränkten, so erhielten wir bei der Betrachtung der Schalen mit Eiern von unten das Bild anscheinend vollkommen äquipotentialer Curven.

Dieselbe Ableitung gilt natürlich auch für die Tangentenlinie eines länglichen oder platten Rotationskörpers, dessen Axe in Richtung eines Stromfadens steht, und ferner wie für die Tangentenlinie annähernd auch für die übrigen Linien gleichen Potentials. Verlaufen die Stromfäden der Stelle des Feldes nicht gerade, so bedingt dies natürlich wiederum kleine Abweichungen. Leitet der Intraelektrolyt besser als der Elektrolyt, so zieht der so orientirte Rotationskörper die Stromfäden an, aber allerseits in fast gleicher Weise; die Tangirungslinie bleibt somit dieselbe, ebenso die Richtung der äquipotentialen Linien des Rotationskörpers.

An länglichen, aber schief zu den Stromlinien stehenden Rotationskörpern und an unregelmässig gestalteten Gebilden dagegen zeigten sich augenfällige Abweichungen zwischen den äquipotentialen Linien des Intraelektrolyten und denen des Elektrolyten, welche nicht bloss durch Abweichungen der

Tangirungslinie bedingt waren, sondern durch die ungleiche Stromdichte an den verschiedenen Stellen des Feldes und durch die Spitzenwirkung noch in dem Maasse verstärkt wurden, dass z. B. an langen schief im Stromfeld stehenden Gallenblasen oder Embryonen jedes Polfeld weit über das der Elektrode zugewendete Ende der Blase, also auch über die Tangirungslinie herübergreift und der an diese Stelle angrenzende Theil des Äquators der entgegengesetzten Elektrode zugewendet, also scheinbar von ihr aus stark bestrahlt ist.

Wir haben alle die an den organischen Gebilden beobachteten Verschiedenheiten in der Localisation des Äquators an metallenen Intraelektrolyten in genügendem Maasse nachgemacht, um zu sehen, dass in den Richtungsverhältnissen des Äquators nichts den lebenden Körpern als solchen Eigenthümliches vorliegt.

Besprechen wir nun die Ursachen der Hauptunterschiede zwischen dem Verhalten der Metalle und der lebenden Körper in der Localisation der Polfelder, so sind sie auf folgende Momente zurückzuführen:

Erstens auf das vielmal bessere Leitungsvermögen der Metalle als das der organischen Körper. Dies bedingt, dass bei den Metallen die Stromfäden sowohl ausserhalb des Intraelektrolyten wie auch eventuell innerhalb desselben andere Bahnen einschlagen. Von viel grösserer Entfernung her convergiren die Stromfäden gegen den metallischen Intraelektrolyten, werden also in viel höherem Maasse von ihrer Richtung abgelenkt. So wurden bei den Metallen auch die in der Richtung von nicht abgelenkten Stromfäden stehenden Seitenflächen bis auf einen schmalen Äquator verändert, während bei der platten Keimscheibe des Hühnchens nur die polwärts gewendeten Ränder eine Trübung zeigten, die Seitenflächen aber unverändert blieben. Und bei gerundeten organischen Gebilden treten so wenig Stromfäden an den seitlichsten Theilen ein, dass der daselbst befindliche unveränderte Äquator schon wesentlich darauf, in Verbindung mit dem Moment der Reizschwelle, zurückführbar erscheint. Die Verschiedenheit der Bahnen innerhalb des Intraelektrolyten ist manchmal von noch grösserer Bedeutung. Berührten sich zwei in Richtung des Stromes hinter-

einander liegende Metallkugeln leitend, so bekam jede bloss ein gegen die Elektrode gewendetes, über die Hälfte der Kugel einnehmendes Polfeld, und die gegen einander gewendeten Flächen stellten den Äquator dar. War dagegen eine Gallenblase durch Unterbindung in zwei, den Kugeln ähnlich gestaltete, substanziell aber continuirlich verbundene Abschnitte zerlegt, so bekam gleichwohl jeder Abschnitt zwei Polfelder und seinen eigenen Äquator.

Dieser scheinbar fundamentale Unterschied beruht jedenfalls darauf, dass bei den Metallkugeln alle aussen auffallenden Stromfäden durch die metallene Verbindung als den leichteren Weg gehen, auch wenn sie noch so dünn ist; während bei den Gallenblasen, da deren Substanz nicht viel besser leitet als der Elektrolyt, dies nur die der Verbindung beider kugeligen Theile nächsten Stromfäden thun, die entfernter davon befindlichen aber an der anderen Seite der Kugel wieder aus- und in den, beide Kugeln trennenden Elektrolyten ein- und aus diesem in die andere Kugel übertreten, so dass an beiden einander zugewendeten Flächen aufs Neue die specifische Wirkung stattfindet. Auf dieselbe Weise erklären sich auch die an Embryonen, welche in der Mitte eingeschnürt sind, beobachteten zwei Äquatoren, die durch ein drittes ringförmiges Polfeld von einander gesondert sind, desgleichen die Specialpolarisation der gesondert vorspringenden Gehirnblasen.

Die weiteren Unterschiede der Localisation der Veränderungen knüpfen vermuthlich an specifisch vitale Eigenschaften der Organismen an, so vielleicht die stärkere Affection des Frosch- und Tritoneies in der Umgebung des Poles als an diesem selber, sofern hierbei nicht die stärkere Brechung der Stromfäden an den seitlichen Theilen wesentlich mit betheiligt ist; ferner der Übergang der Specialpolarisation zur Generalpolarisation der Morulae, in Gleichem wie die specifische Natur der Reactionsweise selber. Die vitalen Eigenschaften kamen auch einigemal schon bei der abnormen Abgrenzung der Polfelder in Betracht, siehe S. 32 und 49.

Wenn wir nun zur Besprechung der s p e c i f i s c h e n R e a c t i o n s w e i s e n d e r l e b e n d e n e m b r y o n a l e n S u b s t r a t e übergehen, so fehlt uns für deren Beurtheilung, noch mehr als

für die Localisation der Veränderungen, die Kenntniss des inneren Verhaltens der Gebilde, weshalb wir uns jetzt nur zusammenfassende Vorstellungen, aber keine Erklärung der Vorgänge bilden können.

Bei den ungetheilten Frosch- und Tritoneiern war ausser der Verfärbung der Rinde der Polfelder und der Anhäufung von Pigment an den Niveaulinien ein die Verfärbung wesentlich mitbedingender Durchtritt von Zellinhalt durch die Rinde in diffuser Weise oder, wie an den Niveaulinien, respective bei sehr schwachem Strom auch an den auf die Pole beschränkten kleinen Polfeldern, in Form grösserer oder kleinerer Tropfen wahrnehmbar. Ausserdem fand eine irreparabele Contraction des Protoplasma in den Niveaufurchen unter geringer Näherung derselben gegen einander mit gleichzeitiger Erniedrigung des Äquators und Erhöhung der oberen Ränder der Polabschnitte statt. An unreifen Eiern entstand auf dem hellen Nahrungsdottertheil keine Verfärbung der Polfelder, sondern bloss eine weisse, wie eingeritzte Niveaulinie. An den Frosch- und Tritoneiern gingen auch im Bereiche des Äquators Veränderungen, besonders der Pigmentvertheilung vor sich, theils indem die Ränder des Äquators das Pigment verloren, theils indem das Pigment sich in Richtung von Polmeridianen des Eies ordnete. Bei den ungetheilten Fischeiern erfolgte zunächst eine Absonderung des Haupttheiles des Protoplasmas auf einer nicht durch den Strom bestimmten Seite des Nahrungsdotters; die auch bei diesen Eiern entstehenden beiden Einschnürungen an den Grenzen der Polfelder folgten bloss dann den Niveauflächen des umgebenden Mediums, wenn die Eiaxe zufällig selber in einer solchen Fläche oder rechtwinkelig zu ihr lag. Anderenfalls zeigte sich eine Tendenz, dass die von der Keimscheibe ausgehenden beiden Einschnürungen sich möglichst parallel der Eiaxe auch auf den Nahrungsdotter fortsetzen; der Art jedoch, dass bei Schiefstellung der Eiaxe gegen die Stromrichtung die Einschnürungen sowohl von der Richtung der Niveauflächen wie von der parallelen Richtung zur Eiaxe abweichen. Es ist also vollkommen deutlich, dass das Fischei nicht gleich dem Froschei fast homogen gegen den Strom sich verhält, sondern dass ein fester Mechanismus vorliegt, der die

Richtung der durch den Strom veranlassten Contractionen beeinflusst. Die durch die Schnürfurchen abgegrenzten Polabschnitte werden trüb. Bei Stellung der Eiaxe in Richtung des Stromes waren diese Trübungen wieder in Richtung der Niveauflächen begrenzt und lagen manchmal beide in dem kleinen Bereiche des Bildungsdotters. Auch bei den Fischeiern wurde Substanz, jedoch nur sehr wenig, im Bereiche der Polfelder und bloss in feinster Form aus der Oberfläche hervorgetrieben.

An den noch durchscheinenden Eierstockeiern des Frosches wurden, wie bei den Eiern des Fisches, wie es schien, nicht bloss die Polfelder, also die oberflächlichen Theile, sondern die ganzen Polabschnitte trüb.

An den getheilten Eiern fand sich wesentlich dieselbe Art der Veränderung; nur sprach sich dabei ein Gegensatz zwischen dem Verhalten isolirter Zellen und noch im Verband der Morula oder Blastula befindlicher Zellen aus. Erstere platzten an den beiden Polen auf, also ähnlich den lange Zeit mit sehr schwachem Strom durchströmten ungetheilten Eiern. Die nicht isolirten Zellen dagegen bildeten Polfelder, die mit ihren Niveaulinien der äusseren Ansicht nach weniger um den eigenen Zellpol, als vielmehr um den nächsten elektrischen Eipol centrirt waren und dann längs der Niveaulinien aufplatzten. Man kann sich zur Erklärung vorstellen, dass die isolirten Zellen zu einer Polfeldbildung keine Gelegenheit erhalten, weil sie sogleich an den Polen, als an den stärkst afficirten Stellen aufplatzen, wonach bei der Contraction des Rindenprotoplasmas der Inhalt aus diesen beiden Öffnungen sich entleeren musste, so dass er nicht mehr diffus durch die Zellrinde gepresst werden konnte und diese selber auch nicht mehr an einer Niveaulinie aufzuplatzen in der Lage war, letzteres zugleich noch deshalb, weil durch die beiden ausgetretenen Protoplasmamassen die Stromfädenvertheilung alterirt und die Gegend der sonstigen Niveaufurchen auf diese verlegt wurde. Wir haben an Extraovaten der Frosch- und Tritoneier, sowie an mit dem Messer hergestellten Theilen des Dotters des Fischeies gesehen, dass die der Rinde beraubten Eitheile die Niveauring-Contraction nicht bilden. Die natürliche Rindenschicht dagegen ist sehr contractil; denn die Um-

schliessungsschicht der isolirten Blastulazellen des Tritons konnte sich bei der Entleerung ihres Inhaltes um $^{99}/_{100}$ ohne Falten zu bilden zur Umschliessung des geringen Inhaltsrestes verkleinern.

An durchströmten Gastrulae des Triton wurde schon ohne Mikrotomirung, durch Zerzupfen erkannt, dass Zellen der Art polarisirt waren, dass sie einen gegen die Eioberfläche gewendeten hyalin-protoplasmatischen und einen inneren dotterkörnerreichen Polabschnitt besassen.

An jungen Froschembryonen wurde im Bereiche der Polfelder Abfall des Epithels in einzelnen, gerundeten Zellen, an älteren Embryonen in zusammenhängenden Fetzen beobachtet. An den durchscheinenden Embryonen des Fisches, der Eidechse, des Huhns und der Maus war auch polare Trübung an inneren Organen, besonders am Gehirn, aber auch am Entoblast und an den Urwirbeln von aussen wahrnehmbar. Die nachfolgende mikroskopische Untersuchung muss erst das Genauere über diese Veränderungen ergeben.

An dünnwandigen Gallenblasen aller Wirbelthierclassen wurde, wie durch den Gleichstrom so auch durch den Wechselstrom im Bereiche des Polfeldes sofort eine starke Osmose hervorgerufen, welche vielleicht durch eine Tödtung oder Schwächung der die Blase auskleidenden Epithelien eingeleitet wird. An den angrenzenden Rändern des Äquators dagegen wurde die Diffusibilität bei geeigneter Stromdichte der Art herabgesetzt oder aufgehoben, dass diese Linien bei einer zweiten, sie direct bestrahlenden Durchströmung gleichwohl in ihrer Farbe unverändert blieben, was an ein gleiches Verhalten derselben Linien bei Messingkugeln und Kupferplatten erinnerte. Es liegt nahe, dies Verhalten auf einen zwischen dem primären und secundären Polfeld sich bildenden Polarisationsstrom zurückzuführen; derselbe müsste allerdings sehr stark sein, um selbst an der Stelle stärkster Bestrahlung die Veränderung verhindern zu können; doch deutet die Rückgängigmachung schon vorhandener Veränderungen bei der auf der Kupferplatte beobachteten Wanderung dieser Linie, auf einen complicirteren Zusammenhang hin; und dafür spricht auch die an den Gallenblasen gemachte Beobachtung, dass diese Linien selbst durch Erwärmen der Gallenblase auf 50° C. nicht mehr diffusibel zu machen sind.

Ehe wir zu dem letzten, schwierigsten Abschnitte der uns obliegenden Erörterung übergehen, wollen wir einen Überblick über das Allgemeine der bisherigen Ergebnisse werfen.

Wir haben gefunden, dass embryonales Material von Wirbelthieren in deutlich sichtbarer Weise mit structurellen und gröberen formalen Veränderungen auf den elektrischen Strom reagirt. Die specifische Natur dieser Veränderungen bedarf noch vielfacher Aufklärung, wovon ich selber nur den durch die mikroskopische Besichtigung der behandelten Substrate möglichen Theil zu geben, das Weitere aber den Untersuchungen Anderer, etwa der Physiologen oder der Elektrotherapeuten, zu überlassen gedenke. Die Veränderungen boten alle polare Localisation dar, d. h. sie waren auf die Polseiten der Gebilde beschränkt. Zu der ihrer Qualität nach schon morphologischen Natur der Veränderung — als Pigmentwanderung, bleibende Trübung, umschriebene Substanzaustritte, Aufplatzen, abgesehen von Contractionen, welche ein physiologischer Vorgang sind — kam also noch eine typisch gestaltete Localisation dieser Veränderungen. Diese Localisation war theils abhängig von der Gestalt der untersuchten Gebilde, in erster Linie aber von der Versuchsanordnung, nämlich von der intraelektrolytären Durchströmungsweise; denn diese allein machte es möglich, dass die Gestalt der Körper so zur Geltung kommen konnte, dass geradezu eine von der Gestalt und Leitungsfähigkeit der Gebilde abhängige Selbstgestaltung der Ein- und Austrittstellen des Stromes stattfand.

Dieselbe Anordnung war auch bei den Versuchen Kühne's und Verworrn's an Protisten angewendet worden, worauf die Übereinstimmung in der Localisation der von ihnen beobachteten Wirkungen mit den obigen beruht. Fand dagegen keine vollkommene Eintauchung statt, wie wir das bei einer Gallenblase gesehen haben, oder war der Eintritt von Stromfäden aus dem Elektrolyten gehindert, wie an den Berührungsstellen der Intraelektrolyten mit dem Boden oder der Seitenwand des Glasgefässes, so blieben auch die betreffenden Stellen unverändert, obgleich sie selbstverständlich vom Strome durchflossen wurden. Bei den gewöhnlichen physiologischen Versuchen mit Auflegen des Objectes auf die Bäuschchen oder mit Aufsetzen der unpola-

risirbaren Elektroden auf das Object wird die Ein- und Austrittsstelle des Stromes vom Experimentator bestimmt; und nur von diesen Punkten aus kann sich der Strom noch innerhalb des Objectes in bestimmter Weise vertheilen, aber immerhin noch zum Theil ähnlich wie in der Wasserschale. L. Hermann hat hervorgehoben, dass Muskeln und Nerven aus Fäden, umgeben von indifferenten Leitern, bestehen, und hat daraus die von ihm zur Erklärung der Wirkung des elektrischen Stromes herangezogene innere Polarisation abgeleitet. Da auch das Protoplasma wässerige Flüssigkeit, das Paraplasma, zwischen seinen Fäden, Häutchen oder Körnchen enthält, so sind also alle auf den elektrischen Strom reagirenden lebenden Substrate in gewissem Maasse als Intraelektrolyten zu betrachten.

Die Selbstbestimmung der Eintrittsstellen der Stromfäden durch die Objecte ist, wie oben dargethan wurde, um so grösser, je grösser die Leitungsdifferenz von Elektrolyt und Intraelektrolyt ist, und bis zu einem gewissen Grade, je grösser die vom Elektrolyten eingenommenen Zwischenräume zwischen den reagirenden Intraelektrolyten sind.

Um zum Überfluss das Verhalten embryonalen Materiales bei nicht intraelektrolytärer Durchströmung direct zu beobachten, setzte ich an frei, ohne Flüssigkeit in einer Glasschale liegende Hühnerembryonen die Nadelelektroden direct auf; es entstand, wie zu erwarten, bloss an der Berührungsstelle der Anode und danach in der Umgebung derselben weisse Trübung, die sich allmälig weiter ausbreitete, und, wie der nachher gemachte Durchschnitt zeigte, auch ins Innere eingedrungen war und alle anwesenden Organe, aber die verschiedenen Organe in nicht ganz gleicher Stärke und nicht ganz gleicher Ausdehnung von der Elektrode aus, weisslich getrübt hatte. Da wir bisher gesehen haben, dass diese Wirkung nur an der Berührungsstelle der reagirenden Substanz mit einem Elektrolyten stattfindet, so ist aus diesem Eindringen ins Innere zu schliessen, dass die in unserem Sinne polarisirte organische Substanz sich gegen noch unpolarisirte lebende wie ein Elektrolyt verhält; und andererseits, dass die noch unveränderte lebende Substanz keinen Elektrolyten in dem Sinne, dass er zur Veranlassung unserer morphologi-

schen Reactionen ausreichte, darstellt oder auch nur einen solchen enthält, trotz des Paraplasma, welches allenthalben sich findet und leicht dafür zu halten wäre. An der Kathode fand so starke Gasentwickelung statt, dass man erst nach dem Aufhören der Durchströmung und Wegspülung der Blasen das Feld besichtigen konnte: es war heller, durchscheinender und weicher geworden und dehnte sich gleichfalls ins Innere des Embryo aus; an den Gehirnblasen aber wurden die innersten Theile der Wandung etwas trüb.

Danach wollte ich prüfen, ob vielleicht dieses Verhalten der Hühnerembryonen keine vital vermittelte Reaction, sondern auf Seite der Kathode bloss kataphorische Wirkung und auf Seite der Anode Gerinnung sei, ob sie also Veränderungen darstellen, wie sie auch an todten organischen Substanzen vorkommen, zumal da das anodische weisse Feld durch Aufsetzen der Kathode wieder hell durchscheinend wurde. Um zu ermitteln, ob die beobachtete Reaction an das Leben der Gewebe gebunden sei, legte ich ein Stück des vorigen Embryo drei Minuten lang in halbprocentige Kochsalzlösung von 50° C. und durchströmte es dann in derselben Richtung als früher; er wurde an der Anode noch weiss, aber reagirte viel träger. Daher verstärkte ich die Wirkung der Wärme durch drei Minuten langes Erwärmen eines anderen frischen Embryo auf 60° C., wodurch derselbe schon ein wenig trüb wurde; beim Durchströmen trübte sich alsdann auf den Anodenseiten, aber nur sehr langsam, das Innere des Embryo, während eine Oberflächenschicht von etwa 0·7 *mm* Dicke nicht mehr trüber, sondern im Gegentheile hell durchscheinend wurde. Dies deute ich so, dass die zunächst erwärmte oberflächliche Schicht vollkommen getödtet worden war und daher ihre Reactionsfähigkeit verloren hatte, während die tieferen Theile noch schwach reagirten. Zu weiteren Versuchen waren wegen der Jahreszeit keine Embryonen mehr zu erlangen.

Um das an Embryonen beobachtete Verhalten mit dem Verhalten erwachsener Organe zu vergleichen, wurden die Elektroden desselben, nicht starken Gleichstromes auf die Muskeln, den Darm, die Leber des erwachsenen Frosches aufgesetzt; es entstand jedoch keine, mit der an den Embryonen



beobachteten, vergleichbare Trübung, und desgleichen blieb eine entsprechende Reaction aus bei gleicher Anwendung des mindestens dreimal stärkeren Wechselstromes, welcher bei geringem Elektrodenabstand nur durch starke Erwärmung allmälig eine Trübung, Gerinnung hervorbrachte.

Beim Durchströmen der Gallenblasen des erwachsenen Frosches jedoch entstand bei directem Aufsetzen der Drahtelektroden an der Anode ein allmälig auch auf deren Umgebung sich ausdehnender hellgrüner Fleck, aber bloss, wenn wässerige Flüssigkeit, so auch schwache Kochsalzlösung, an der Berührungsstelle sich vorfand; wenn dies nicht der Fall war, so bildete sich bloss ein trockener, dunkler Fleck.

Diese Versuche haben also die Annahme, dass die in den Abschnitten I—IV mitgetheilten Localisationen der elektrischen Wirkung durch die intraelektrolytäre Versuchsanordnung bedingt sind, aufs Neue bestätigt.

Wenn wir diese und die früheren Beobachtungen zusammennehmen, so kann wohl kein Zweifel bestehen, dass den genannten Eiern, Embryonen und den Gallenblasen eine besonders leicht eintretende, zum Theil eigenartige Reactionsfähigkeit auf den elektrischen Strom zukommt, sowie dass der Ort und die Gestalt dieser durch den Strom veranlassten polaren Veränderungen von der Eintrittsstelle der Stromfäden in das noch nicht todte Substrat abhängig ist, und dass die Wirkungsfähigkeit an die Anwesenheit eines Elektrolyten gebunden ist. Es ist ferner zu vermuthen, dass die bezüglichen Veränderungen nur an der O b e r f l ä c h e der lebenden Substanz vor sich gehen und nach dem Absterben der Oberflächenschicht sich bei einigen Gebilden auch auf die nächst tiefer liegende Schicht und so fort in die Tiefe ausdehnen können.

Wenn sich somit ergeben hat, dass diese so auffällig gestaltete Localisation der beobachteten Veränderungen nichts den betreffenden Objecten Specifisches, sondern eine Folge der Versuchsanordnung und der Gestalt der Versuchsobjecte war, so treten diese doch immer polar localisirten Veränderungen, sowohl durch ihre morphologischen Charaktere, als: Pigmentwanderung, Extraovate, grobe Trübungen und durch ihre Beschränkung auf eine Oberflächenschicht oder wenigstens durch

ihr Ausgehen von derselben unter Freilassen mindestens einer Äquatorscheibe in einen Gegensatz zu der von Peltier 1834 entdeckten und von du Bois-Reymond und L. Hermann u. A. weiterhin untersuchten inneren Polarisation thierischer Gebilde, welche nicht sichtbar ist und sich auf die inneren Oberflächen der lebenden Theile, angeblich im ganzen Bereiche der durchflossenen Strecke ausdehnt. Um sie von letzterer Polarisation zu unterscheiden, habe ich die Entstehung dieser neuen polaren Veränderungen nach dem einen ihrer unterscheidenden Hauptcharaktere als morphologische Polarisation bezeichnet.

Es muss den Physiologen überlassen bleiben, die Ursache nachzuweisen, warum die beschriebenen Veränderungen nur von der Oberfläche ausgehen, obgleich im Inneren der Gebilde ebenfalls Gelegenheit sowohl zur Abscheidung von Jonen, welche nach Bernstein als das die Veränderungen vermittelnde Agens anzusehen sind, wie zur Brechung von Stromfäden gegeben ist; so dass infolge dessen die Zelle trotz solcher inneren Structur nur von aussen her und somit als einheitliches Ganzes entsprechend ihrer äusseren Gestalt polarisirt wird. Es ist ferner zu erforschen, worin die specielle Natur der Veränderungen und der Mechanismus derselben besteht.

So weit es richtig ist, dass beim elektrischen Durchströmen carcinomatöser Körpertheile gerade die Carcinomzellen alterirt werden und absterben, kann man auf Grund der vorstehenden Versuchsergebnisse darin eine Bestätigung ihrer von Virchow und Cohnheim vermutheten embryonalen Natur erblicken, eine Annahme, welcher ich eine weitere Unterlage gegeben habe, indem ich mehrfach in Embryonen Zellen, welche abnormer Weise auf viel niederer Stufe der Differenzirung als die der Umgebung stehen geblieben und nicht an das umgebende Gewebe morphologisch angeschlossen waren, an den verschiedensten Stellen aufgefunden habe.[1]

Es erübrigt zum Schlusse, uns eine Meinung über das zweifache Verhalten des schon mehrfach getheilten

[1] W. Roux, Beiträge zur Entwickelungsmechanik des Embryo, Nr. 5, loco cit. Über Hervorbringung halber Embryonen etc. Virchow's Arch., Bd. 114, 1888, Sep.-Abdr., S. 65.

Frosch- und Tritoneies, über die an diesen Gebilden beobachteten beiden verschiedenen Localisationen der polaren Reactionen auf den elektrischen Strom zu bilden.

An der lebenskräftigen Morula, Blastula und jüngeren Gastrula bildete jede einzelne Zelle ein besonderes »Specialpolfeld«, respective deren zwei, und einen eigenen »Specialäquator«. An der geschwächten Morula oder Blastula dagegen entstanden zwei grosse »Generalpolfelder«, die einen über die Äquatorgegend des ganzen Eies weggehenden »Generaläquator« begrenzten. (Über ein etwaiges bezügliches, zweifaches Verhalten auch der älteren Gastrula und der Embryonen liegen genügende Beobachtungen zur Zeit nicht vor; doch schien es, dass bei letzteren die oberflächlichen Zellen durch Contraction gerundet und ausserdem zur Abscheidung von Flüssigkeit (Schleim?) angeregt wurden; bei Gastrulae wurde sowohl Zellcontraction, siehe S. 92, sowie auch Zell-Polfeldbildung gleich der der jüngeren Gastrula beobachtet, siehe S. 91.)

Es ist die Frage, was jede der beiden obigen, an denselben Objecten vorkommenden verschiedenen Reactionsweisen bedeutet, und worin die Verschiedenheit, ja Gegensätzlichkeit derselben ihren Grund hat.

Bei der Generalpolarisation verhält sich das in viele Zellen zerlegte Ei wie das ungetheilte Ei; bei der Specialpolarisation der einzelnen Zellen dagegen reagirt jede Zelle des Eies für sich. Fragen wir zunächst, worauf das letztere Verhalten beruhen kann.

Die Zellen der Morula und Blastula sind normaler Weise jede für sich nach aussen convex gewölbt. Es war daher mein erster Gedanke, dass dieses Moment vielleicht wesentlich zu dem Effecte beitrage; und da bei Schwächung des Eies durch längere Durchströmung die Zellen sich abplatten, bevor dann die Generalpolarisation des Eies eintritt, schien diese Annahme sich zu bestätigen; diese wechselnden Gestaltverhältnisse schienen also eine ausreichende Erklärung für den Wechsel der Reaction zu geben.

Um diese Auffassung zu prüfen, wurden mehrere Experimente gemacht.

Ich fand zwei ungetheilte Eier, welche abnormer Weise eine grosse Furche gebildet hatten, die einen gewölbten, zungen-

förmigen Theil des Zellleibes unvollkommen absonderte. Diese Eier wurden sogleich in einer Richtung durchströmt, welche den Zungenlappen gegen eine Elektrode wendete. Obgleich nun dieser Lappen durch eine Furche abgeschnürt und durch in sie eingedrungene Flüssigkeit vom Haupttheil des Eies zum Theil gesondert und für sich gewölbt war, bildete er sogleich ein die ganze bestrahlte Fläche einnehmendes Polfeld als Theil des Generalpolfeldes dieser Seite, aber kein zweites Polfeld und keinen eigenen Äquator. Es trat also trotz vollkommen geeigneter Form keine Specialpolarisation ein.

Weiterhin hatte ich beobachtet, dass durch Carbolsäure getödtete Morulae ihre nach aussen gewölbten Zellformen behielten, also nicht wie sonst die Eier vor dem Absterben ihre Oberflächenzellen abplatteten. Daher vergiftete ich Morulae in geringerem Masse mit Carbolsäure, so dass sie noch reactionsfähig blieben; beim Durchströmen zeigte sich dann, dass sie trotz Erhaltung ihrer Zellrundung rasch die beiden Generalpolfelder bildeten. Ein weiteres Argument boten schon die normalen Morulae dar. Die helle Unterseite des getheilten Frosch- und Tritoneies hat immer zur Kugelfläche des Gesammteies abgeplattete, oberflächlich nur durch feine seichte Furchen von einander getrennte Zellen; gleichwohl reagirten auch diese Zellen jede für sich. Das Gleiche war einigemale bei durch Eis geschwächten Eiern auch an den dadurch abgeplatteten Zellen der schwarzen oberen Hemisphäre der Fall.

Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, dass die Gliederung der äusseren Oberfläche in viele gerundete Wölbungen nicht, wie es bei den Gehirnblasen und eingeschnürten Gallenblasen der Fall war, die Ursache der Specialpolarisation der die Morula zusammensetzenden Zellen ist. Ein entsprechendes Verhalten zeigte auch die am Rande mit halbrunden Verwölbungen versehene Metallplatte beim Durchströmen.

Dem wirklichen Grunde werden wir zugleich mit der Untersuchung der Ursachen des speciellen Verhaltens der Zellpolarisation näher treten.

Dies letztere bot folgende Hauptzüge dar: Die Polarisation der einzelnen Zellen dehnte sich auf alle Zellen der Morula und Blastula, auch auf die in der Gegend des sonstigen elektrischen

Eiäquators gelegenen, also von aussen am wenigsten bestrahlten Zellen aus. In gewissem Gegensatz dazu bildeten die näher dem Pole gelegenen, mit ihrer Aussenfläche fast rechtwinkelig gegen die Stromfäden gewendeten, also anscheinend dicht bestrahlten Zellen nur relativ kleine, oft kaum die Hälfte dieser äusseren Fläche einnehmende Polfelder aus, während der andere, polifugal gelegene Theil als Äquator der Zelle unverändert blieb. Es ist daher die Reaction der schwach bestrahlten äquatorialen Zellen nicht einfach auf eine Herabsetzung der Reizschwelle gegenüber den mit diesen Zellen nicht reagirenden, der Generalpolarisation unterliegenden, geschwächten Eiern zu beziehen. Nur die in der Gegend der Mittellinie des elektrischen Eiäquators liegenden Zellen bildeten zwei äusserlich sichtbare Polfelder, alle anderen Zellen liessen an ihrer Oberfläche bloss ein einziges Polfeld erkennen.

Die Deutung dieser Erscheinungen ergibt sich aus den oben mitgetheilten analytischen Experimenten an Metallen und Gallenblasen.

Wir haben an den im Elektrolyten vertheilten Blei- und Messingkugeln gesehen, dass von allen durch den Elektrolyten von einander getrennten metallischen Gebilden jedes für sich je zwei Polfelder und einen Äquator bildete. Dabei sind zwei sondernde Momente zugleich vorhanden: die Einschaltung eines schlechteren Leiters zwischen bessere und die Benetzung der Oberfläche des Metalls mit dem Elektrolyten. Wir müssen daher den eventuellen Antheil jedes dieser Momente an der selbständigen Polarisation uns klar machen.

Die Leitungsdifferenz des Elektrolyten und der Intraelektrolyten kann nur den Ort des Ein- und Austrittes der Stromfäden beeinflussen; aber dieser Ein- oder Austritt hat nur dann eine polarisirende Wirkung, wenn er aus dem, respective in den Elektrolyten erfolgt. Wenn zwei Kugeln sich metallisch leitend berühren, geht der Strom an der Berührungsstelle aus einer Kugel in die andere, ohne dass Polfelder daselbst entstehen. Also die doppelte Polfeldbildung beruht beim Metall sicher auf der vollkommenen Umschliessung mit dem Elektrolyten.

Aber die Ausdehnung der einander zugewendeten Polfelder sehr naher Intraelektrolyten ist im hohen Maasse von



der Leitungsdifferenz zwischen ihm und dem Elektrolyten abhängig. An den einander nahen Metallkugeln wurden die einander zugewendeten Polfelder im Wechselstrom mit dem Maasse der Näherung immer kleiner. Wenn jedoch der Elektrolyt fast ebenso gut leiten würde als das Metall, so würden die Stromfäden im Innern der Kugel nur schwach gegen den der anderen Kugel nächsten Punkt convergiren; sie würden in höherem Maasse durch die seitlichen Theile der einander zugewendeten Flächen beider Kugeln gehen; die bezüglichen Polfelder würden also sogar trotz einer continuirlichen Verbindung der Kugeln fast ebenso gross werden als die äusseren, wie dies aus dem gleichen Grunde bei den eingeschnürten Gallenblasen der Fall war.

Aus der Specialpolarisation der Zellen der Morula und Blastula ist also zu schliessen, dass jede Zelle, wenn nicht allenthalben so doch grösstentheils, durch elektrolytische Substanz in unserem Sinne von ihren Nachbarzellen gesondert ist. Elektrolytische Substanz in unserem Sinne ist ein Elektrolyt, der zur Vermittelung der morphologischen Polarisation der von ihm berührten reactionsfähigen Substanz geeignet ist, also eine andere Substanz als diejenige, welche zu der inneren Polarisation der Physiologen ausreicht, da unser Elektrolyt primär bloss an der Oberfläche der Zellen, letzterer aber im ganzen Inneren der Bionten vorhanden ist.

Oberfläche einer Zelle ist in unserem Sinne danach die Berührungsfläche der lebenden Substanz der Zelle mit einem solchen Elektrolyten, mag sie nun an der äusseren Fläche der Morula oder in der Morula zwischen den Zellen oder gar in der Zelle selber liegen, welch' letzteres aber in unserem Falle primär nicht der Fall war, sondern erst von der Oberfläche aus im Polabschnitt allmälich sich ausbildete.

Der gleiche Grund für die Specialpolarisation gilt natürlich auch bezüglich der Urwirbel, des Darmrohres und der basalen Theile des Gehirnes, von denen ja trotz ihrer Umschliessung und Vereinigung durch ein anderes Gewebe jedes seine besonderen Polfelder bildete; die Umgebung dieser Theile verhielt sich also zu ihnen wie ein Elektrolyt. Das ist bei den epithelialen Organen nicht zu verwundern, da sie alle zu dieser Zeit durch Lymph-

spalten von den Theilen des umgebenden interstitiellen Gewebes getrennt sind oder, wie das Gehirn, im Binnenraum mit Flüssigkeit erfüllt sind. Für diese Auffassung spricht auch das Verhalten der reifen und unreifen Froscheier, welche bei vollkommener Trockenhaltung nicht erkennbar reagirten. Beim Herzen reagirten die Vorhöfe und die beiden Arterien, auch wenn sie gegen die Elektroden zu gelegen waren, mit dem Ventrikel gemeinsam als eine Einheit, obgleich sie doch durch faseriges Bindegewebe von ihm geschieden sind, von welchem man wohl vermuthen könnte, dass es als Elektrolyt fungiren würde; dieses Verhalten des Herzens bedarf daher besonderer Untersuchung. Es bleibt ferner zunächst unbekannt, worin bei der Morula der intercellulare Elektrolyt besteht, ob in der Kittsubstanz, der Zellrinde oder einer nach innen von ihr gelegenen Schichte.

Nach der bisher gewonnenen Einsicht sind die Erscheinungen der Specialpolarisation der Morula und Blastula, soweit sie die Breite und Lage der Polfelder respective des Äquators angehen, analytisch auf folgende Momente zurückzuführen.

Erstens auf die Änderung, welche die Breite des Äquators einer Kugel erfährt, wenn sie durch eine rechtwinkelig zum Strome stehende elektrolytische e b e n e Halbirungsfläche zerlegt wird. Sind dann die durch die entstehenden beiden inneren Polfelder bedingten zwei Äquatoren zusammen breiter als der frühere einfache Äquator? Da unsere entsprechend zerlegten Eier immer neben der Theilungsfläche abgerundete Kanten hatten, waren wir nicht in der Lage, Beobachtungen über diesen Fall anzustellen. Wir sahen vielmehr im Grunde der ersten Furche an beiden Theilstücken einen veränderten Saum, der die Grösse und Lage des Äquators beeinflussen musste.

Zweitens: Wird, wenn die Scheidungsflächen nicht eben sondern gegen jede der Hälften concav sind, der Äquator durch die Ausdehnung der inneren Polfelder nach aussen hin, also auf Kosten der äusseren Polfelder verschoben? Diese Frage ist an den eingeschnürten Gallenblasen in zustimmendem Sinne beantwortet worden.

Drittens: Treten die Wirkungen 1 und 2 auch bei unvollkommener Scheidung und zwar in mit der Zunahme der Scheidung stärkerem Maasse auf? Bei Metallen war solches

nicht bemerkbar, weil die geringste metallisch leitende Verbindung der Gebilde zur Fortführung aller Stromfäden verwendet wurde infolge des millionenmal besseren Leistungsvermögens der Metalle als der Flüssigkeiten. Bei den eingeschnürten Gallenblasen dagegen konnten wir diese Frage bejahen, denn wir sahen, dass der Strom theils durch den zunächst nicht polarisirten Verbindungsstrang, theils durch den Elektrolyten unter Polarisationswirkung an der Aus- und Eintrittsstelle ging, beide Wege unmittelbar nebeneinander, ohne eine trennende Zone nehmend. Also könnten auch die Zellen der Morula theils durch Elektrolyten getrennt, theils, dazwischen verstreut, durch leitende Nicht-Elektrolyten, wie etwa protoplasmatische Intercellularbrücken verbunden und so die anzunehmenden inneren Polfelder durch viele nicht veränderte Stellen unterbrochen sein.

Viertens ist von Bedeutung die oben für lebendes und metallisches Material festgestellte Thatsache, dass kleine Kugeln relativ kleinere Polfelder, also einen relativ grösseren Äquator bilden als grössere Kugeln. Dazu käme noch ein weiterer Factor, den wir aber weder bei den ungleich grossen Eiern noch bei den frischen und bei den geschwächten Morulis ermitteln konnten, nämlich die eventuelle Ungleichheit der Reactionsschwelle der Zellen.

Wenn wir auch nicht sicher wissen, wodurch bei den Eiern der Äquator bedingt war, ob allein durch zu geringen Stromfädeneinfall für die Höhe der Reizschwelle oder durch einen Polarisationsstrom, so haben wir doch die feststehende Thatsache gefunden, dass immer zwischen der Ein- und Austrittsstelle des Stromes eine freie Zone bleibt, welche der Bedingung 4 entspricht. Dagegen zeigt ein Versuch mit einer Gruppe dicht zusammenstehender, sich aber nicht berührender Metallkugeln, dass eine Kugel, welche blos ein einziges Eintrittsfeld hat, mehrere von einander vollkommen getrennte Austrittsfelder und umgekehrt haben kann, und dass die gleichartigen dieser Felder bei entsprechender äusserer Veranlassung continuirlich in einander übergehen können. In dem Maasse, als zwischen den Zellleibern Elektrolyten vorhanden sind, werden daselbst innere Polfelder auftreten, und sobald diese gross genug sind, werden



sie nach Moment 2 den mit ihnen zugleich entstehenden Zelläquator auf die Aussenfläche treiben.

Da die Zellen mit ihren Nachbarflächen sich an einander abplatten, so stossen sie mit einander parallelen Flächen zusammen. Dies ist ein weiteres, die Grösse der inneren Polfelder und damit die Lage des Äquators beeinflussendes Moment. Entsprechend geschnittene und ohne, dass sie sich berühren, zusammengelegte Bleikugeln zeigen beim Durchströmen ausser dem äusseren kleineren Polfeld, dass die inneren Polfelder die ganzen einander gleich nahen Flächen einnehmen, mögen dieselben quer oder schief zum Strom stehen. Dasselbe wird auch bei nicht metallischen Gebilden der Fall sein. Da diese inneren Oberflächen der Zellen bei mehrfach getheiltem Ei mit steigender Theilungszahl einen immer grösseren Theil der ganzen Zelloberfläche, sehr bald aber schon über die Hälfte einnehmen, so werden also die intercellularen Polfelder den grössten Theil der Zelloberfläche einnehmen, damit den Äquator auf die äussere Oberfläche treiben und zugleich die Grösse des äusseren Polfeldes beschränken.

Ferner könnte die Wirkung einer Aspiration der Stromfäden durch die Zellen auf die Grösse des Zelläquators hier sehr erheblich sein, da die Zellen unmittelbar neben einander liegen und die kleinen Polfelder also einander sehr nahe sind, so dass die Stromfäden des Elektrolyten sich vollkommen auf letztere vertheilen könnten, sofern nur irgend eine erhebliche Leitungsdifferenz zwischen den Zellen und dem Elektrolyten besteht.

Der Umstand endlich, dass die in der Gegend des elektrischen Äquators des Eies liegenden Zellen zwei äussere Polfelder darbieten, erklärt sich einfach daraus, dass sie allein, als seitlich vorspringend, von beiden Elektroden aus durch den Elektrolyten hindurch direct von Stromfäden getroffen werden, während alle anderen Zellen die Stromfäden der einen Elektrode nur erst nach dem Durchgehen derselben durch die Morula erhalten und daher innere, von aussen nicht sichtbare Polfelder durch ihren Eintritt bilden werden.

Nachdem im Vorstehenden neben den Ursachen der speciellen Localisation zugleich dargelegt worden ist, auf was für einem Verhältniss meiner Meinung nach die Special-

polarisation der Zellen der Morula beruhen muss, ist zu erörtern, wodurch es bedingt ist, dass an denselben Gebilden unter Umständen, sei es nach vorausgegangener Specialpolarisation oder sogleich beim Durchströmen eine Generalpolarisation auftreten kann, wobei uns freilich die noch mangelnde Einsicht in das Innere des Eies wieder fühlbar werden wird.

An denjenigen frischen Morulae, welche nach anfänglicher Zellpolarisation infolge längere Zeit fortgesetzter Durchströmung zur Generalpolarisation übergehen, scheint dieser Wechsel leicht verständlich. Denn da bei der Zellpolarisation Zellinhalt nach aussen durch die Zellrinde hindurchtritt, kann man denken, derselbe Vorgang finde auch im Innern statt; die Zellrinde, respective die minimale Kittsubstanz wären die Elektrolyten gewesen, und sie würden durch den hindurchtretenden Zellinhalt ihrer Eigenschaft als Elektrolyten zu wirken, mehr und mehr enthoben, da die sich berührenden Zellen jetzt durch Zellinhalt in directe, nicht morphologisch polarisirbare Verbindung gelangen und daher fast wie ein Ganzes reagiren; ähnlich wie zwei Metallkugeln, die sich leitend berühren, nur dass bei den organischen Gebilden die Verbindungsbrücken in dem Maasse ausgedehnter sein müssen, als ihre Substanz nicht erheblich besser leitet als der sie noch theilweise trennende Elektrolyt. Im Falle das geschwächte Protoplasma vielmal besser leitete als die nicht protoplasmatischen Trennungstheile der Zellen, könnten diese fast vollkommen umgangen werden.

Indess sind diese hypothetischen inneren Substanzdurchtritte noch nicht gesehen worden; ausserdem wäre auch die auf sie sich gründende Erklärung nicht auf diejenige Generalpolarisaton anwendbar, welche nach der Erwärmung der Morula auf 40° C. und nach der Vergiftung mit Carbolsäure eintritt. Je stärker die Erwärmung oder Vergiftung war, um so rascher ging die beim Beginne der Durchströmung auftretende Zellpolarisation unter Wachsthum der Polfelder und Verschwinden der Zelläquatoren im Bereiche der Polseiten des Eies in die Generalpolarisation über; bei den höchsten Graden derartiger Beeinflussung geschah dieser Übergang sogar so schnell, dass man kaum die initiale Zellpolarisation wahrnehmen konnte. Dabei stand die Intensität der sichtbaren Veränderungen in umge-

kehrtem Verhältniss zur Geschwindigkeit ihres Auftretens und zu ihrer Ausbreitung; zuletzt trat bloss noch eine schwache Verfärbung auf, kein erkennbarer Durchtritt von Substanz durch die Rinde.

Und diese Geschwindigkeit der Ausbildung der Generalpolarisation bei minimaler Intensität der Veränderung steht wieder in einem Gegensatz zu dem hochgradigen Substanzdurchtritt bei Durchströmung lebenskräftiger Eier, an welchen trotz dieser diffusen Extracellulate erst nach mehreren Minuten und erst, nachdem die Niveaulinien der äusseren Theile aufgeplatzt waren und nachdem schon dies einige Zeit bestanden hatte, der Übergang zur Generalpolarisation stattfand.

Daraus ergibt sich schon, dass die erstere Annahme zur Erklärung der vorliegenden Erscheinungen nicht zutreffend ist.

Man kann nun an andere Momente denken: z. B. an eine Abnahme der Widerstandsfähigkeit der Zellen durch die schädigende Wirkung der Vergiftung, der Erwärmung oder der länger dauernden Durchströmung, und zwar in Anknüpfung an die vorher relativ kleinen Polfelder der Zellen und an den grossen, fast die Hälfte der freien Oberfläche vieler Zellen einnehmenden Äquator. Besonders weist auf einen initialen Widerstand der lebenskräftigen Morula hin, dass der Äquator vieler Zellen hier fast rechtwinkelig gegen die Stromfäden gerichtet ist, also dicht von ihnen getroffen werden muss, sofern nicht die lebenskräftigen Zellen vielmal besser leiten als die geschwächten und daher die Stromfäden vollkommen mit den der Elektrode nächsten Stellen aufnehmen.

Wenn die Änderung des Verhaltens der Morulazellen nach Erwärmung oder Vergiftung aber auf einer Schwächung ihres Widerstandes gegen den Strom beruhte, dann müsste die Veränderung auch an den im Bereiche des Generaläquators liegenden Zellen weiter schreiten. Da an diesen Äquatorzellen die Veränderung jedoch nicht weiter schritt, ist diese Annahme also gleichfalls unzutreffend. Dasselbe gilt auch für eine eventuelle Schwächung der Widerstandsfähigkeit durch fortgesetzte Durchströmung. Hierdurch würden zwar die Äquatorzellen weniger alterirt werden, da sie viel weniger dicht von äusseren Stromfäden getroffen werden. Diese durch die Dichtigkeit der äusseren

Bestrahlung bedingte Schwächung müsste aber von der Äquatorregion gegen die Pole hin nur ganz allmählig zunehmen; demnach müsste auch die Erscheinung der Vergrösserung der Polfelder vom Äquator her continuirlich zunehmen. Statt dessen entsteht jederseits am Ei ein einheitliches, durch eine braune Niveaulinie vollkommen scharf begrenztes Polfeld und ein einheitlicher allgemeiner Äquator, innerhalb dessen die früher vorhandenen kleinen Polfelder nicht nur nicht wachsen, sondern rückgebildet werden. Die Morula reagirt jetzt ganz wie ein ungetheiltes Ei, also wie ein einheitliches Gebilde.

Da unsere Erörterung über die möglichen speciellen Ursachen des Überganges der Specialpolarisation der einzelnen Zellen des getheilten Eies zur Generalpolarisation des ganzen Eies infolge der uns noch mangelnden Einsicht in die inneren Vorgänge zur Zeit nicht weiter geführt werden kann, müssen wir bei der experimentell abgeleiteten Folgerung stehen bleiben und sagen: Die am normal beschaffenen, getheilten Ei als vorhanden erschlossene, vollkommene oder unvollkommene Trennung der Zellen von einander durch eine wie ein Elektrolyt wirkende Substanz ist durch die genannten, die Vitalität schädigenden Mittel ganz oder theilweise aufgehoben worden; und dies ist der Grund, dass der ganze Complex von Zellen nunmehr wie ein einheitliches Gebilde entsprechend seiner äusseren Gestalt auf den elektrischen Strom reagirt.

---

# Figurenerklärung zu Tafel I bis III.

Allgemeines. Alle Figuren sind schematisirt, die der lebenden Objecte sind nach Momentskizzen gezeichnet.

Die durch den elektrischen Strom veränderten polaren Abschnitte sind in den Figuren 1 und 3—20 blau gefärbt. In Wirklichkeit sind die hier blau markirten »Polfelder« bei den Frosch- und Tritoneiern der Fig. 1—14 heller als der von ihnen begrenzte elektrische Äquator, mit Ausnahme von dessen oft aufgehellten Rändern.

Wo nicht anders erwähnt, sind die abgebildeten Objecte mit dem Wechselstrom durchströmt worden. Die mittlere Stromrichtung, die gerade Verbindungsrichtung der Elektroden ist auf den Tafeln immer wagrecht, also in Richtung der Zeilen verlaufend angenommen.

Fig. 1. Kurze Zeit mit nicht starkem Wechselstrom durchströmtes Froschei von der Seite gesehen. Siehe S. 66.

Fig. 2. (Tafel III.) Froscheier in einer mit Wasserleitungswasser gefüllten Glasschale, von den beiden geraden, die senkrecht eingesetzten Elektroden markirenden Strichen aus durchströmt. Die Schale danach umgedreht, und die Eier von unten, vergrössert abgezeichnet; die Polfelder dunkel markirt. Siehe S. 33.

Fig. 3. Kurze Zeit durchströmtes Ei des Triton. Die Ränder des elektrischen Äquators sind in der Entfärbung begriffen. Siehe S. 88.

Fig. 4. Froschei, stundenlang mit äusserst schwachem Strom durchströmt; von oben gezeichnet. Die polaren Extraovate sind blau gezeichnet. Das Ei ist nicht schattirt, um die im Bereiche des breiten Äquators entstandenen Streifen besser sichtbar zu machen. Siehe S. 64.

Fig. 5. Zwei in derselben Gallerthülle eingeschlossene Froscheier, in Richtung ihres geringsten Abstandes durchströmt; von oben gesehen. Siehe S. 69.

Fig. 6. Zwei mit ihren Gallerthüllen vereinigte Froscheier, wie in Fig. 9 durchströmt und abgebildet. Siehe S. 69.

Fig. 7. Froschei schief zur ersten Furche durchströmt; von oben gesehen. Siehe S. 35, 43 und 69.

Fig. 8 und 9. Froscheier rechtwinkelig zur ersten Furche durchströmt; von der Seite gesehen. Siehe S. 70.

Fig. 10. Frosch- sowie Tritonei nach der zweiten Furchung durchströmt; von oben gesehen. Siehe S. 70 und 89.

Fig. 11. Schief stehendes Froschei nach der zweiten Theilung so lange durchströmt, bis die anfängliche Specialpolarisation der vier Zellen (Specialpolfelder blau) unter Wachsthum der Polfelder (roth) in die Universalpolarisation übergegangen war; von oben aus gesehen. Siehe S. 73.

Fig. 12. Gallenblase des Frosches von oben gesehen, erst in Richtung der Höhe des Blattes, darauf in Richtung der Zeilen durchströmt. Die beiden »Niveaulinien« der ersten Durchströmung sind bei der zweiten Durchströmung unverändert geblieben. Siehe S. 54.

Fig. 13. Ei des Triton alpestris durchströmt; von der Seite gesehen. Siehe S. 87.

Fig. 14. (Tafel II). Triton-, sowie Froschei in seiner Hülle zwischen ebenen Glasplatten platt gedrückt und durchströmt; von oben gesehen. Siehe S. 67.

Fig. 15. Oberflächliche Zelle des Polfeldes einer alten Tritongastrula; Betrachtung bei auffallendem Licht; äusserer Polfeldabschnitt blau, innerer roth gezeichnet. Siehe S. 100.

Fig. 16. Zelle einer alten Triton Gastrula, isolirt und dann durchströmt. Die beiden protoplasmatischen Polabschnitte blau, die dotterkörnerhaltige Äquatorscheibe roth gezeichnet. Siehe S. 98.

Fig. 17. Eine wie die vorige behandelte Zelle, welche aber beim Durchströmen an den beiden Polen aufgeplatzt ist und ihren Inhalt nach beiden Seiten in Richtung des Stromes entleert hat. Siehe S. 97.

Fig. 18. Ei von Telestes Agassizii; rechtwinkelig zur Eiaxe durchströmt; von der Seite gesehen. Siehe S. 103.

Fig. 19. Gleiches Fischei; die Keimscheibe war etwas abgebogen, wurde in Richtung ihrer Axe durchströmt. Siehe S. 104.

Fig. 20. Skizze des Kopfes eines Hühnerembryo von fünf Brüttagen. Die Polfelder am Mittel-, Zwischen- und Vorderhirn sind blau markirt; die Veränderungen am Hinterhirn und an der Hirnbasis waren nicht gezeichnet worden. Am Mittelhirn sind die in Richtung des Wechselstromes stehenden Einfaltungen der Wandung sichtbar. Die an der secundären Augenblase gezeichneten polaren Faltungen und Abschnürungen sind erst nach viel länger fortgesetzter Durchströmung aufgetreten, durch welche die Hirnblasen bereits viel weiter verändert worden waren, als hier gezeichnet ist. Siehe S. 114.

Fig. 21. Die eine von zwei einander dicht benachbarten, in Richtung des geringsten Abstandes in einhalbprocentiger Kochsalzlösung mit dem Wechselstrom durchströmten Messingkugeln von 7 *mm* Durchmesser; die der anderen Kugel zugewendete Fläche dargestellt. Siehe S. 149.

Fig. 22. Eine Kupferscheibe in Kupfervitriol mit dem Gleichstrom durchströmt;
*a)* Einmalige Durchströmung in Richtung der Zeilen der Tafel. Das der Anode zugewendete Polfeld senkrecht, das der Kathode zugewendete Polfeld schräg schraffirt. Siehe S. 170.
*b)* Dieselbe Scheibe um 90° gedreht und aufs Neue in Richtung der Zeilen durchströmt. Schraffirung wie bei *a*.
*c)* Dasselbe nach länger fortgesetzter Durchströmung.
*α* Bezeichnet die an der Grenze des primären positiven Polfeldes und des primären Äquators bei der zweiten Durchströmung blank bleibende Stelle und ihre nachträgliche Wanderung. Siehe S. 31.

Fig. 23. Parallelepipedischer Bleistab in einhalb procentiger Kochsalzlösung der Länge nach mit den Wechselstrom durchströmt nach Nebenstellung von 10 Messingkugeln, um den Verlauf der Stromfäden zu

erkennen. Die Polfeder des Stabes schraffirt, die der Kugeln schwarz gezeichnet. Siehe S. 178.

Fig. 24. Ein in der Mitte ausgebogener Stanniolstreifen, der Länge nach in Glaubersalzlösung mit dem Wechselstrom durchströmt. Die Strecke zwischen $\alpha$ $\alpha$ stellt den Äquator dar. Siehe S. 153 und 179.

Fig. 25. Rechtwinkelig gebogener Balken von Blei, in Richtung des wagrechten Schenkels mit dem Wechselstrom durchströmt. Siehe S. 128 und 154.

Fig. 26. Parallelepipedischer Bleibalken, in achtprocentiger, mit etwas Schwefelsäure versetzter Kochsalzlösung mit dem Gleichstrom seiner Länge nach durchströmt. Siehe S. 181.

Fig. 27. Froschherz mit Messingkugeln umstellt und in Wasserleitungswasser der Länge nach mit dem Wechselstrom durchströmt; die Polfeder der Kugeln lassen die Convergenz der Stromfäden (aber etwas zu stark) erkennen. Siehe S. 183.

Fig. 28. Ein gleiches Herz in fünfprocentiger Kochsalzlösung durchströmt; lässt die Divergenz der Stromfäden sehen. Siehe Seite 183.

Fig. 29. Gallenblase des Frosches in Wasserleitungswasser durchströmt. Siehe S. 183.

Fig. 30. Eine gleiche Gallenblase in fünfprocentiger Kochsalzlösung durchströmt. Siehe S. 183.

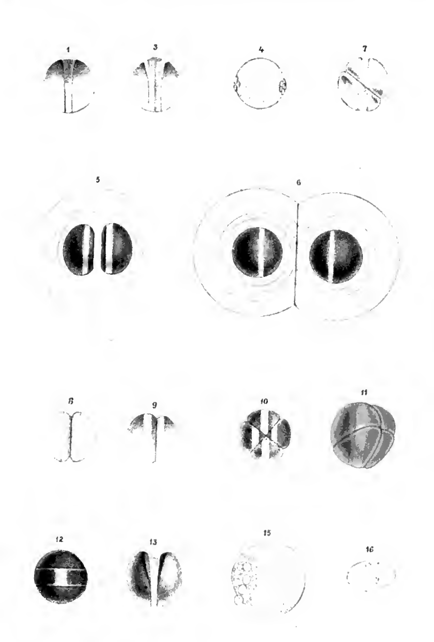
---

# Inhaltsverzeichniss.

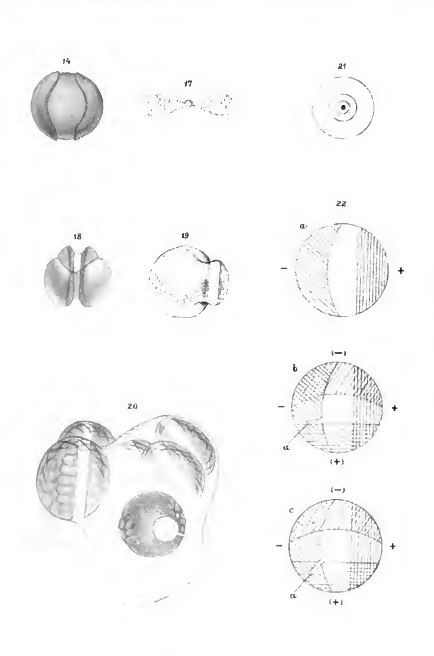
**I. Abschnitt.**

**II. Abschnitt.**

**IV. Abschnitt.**

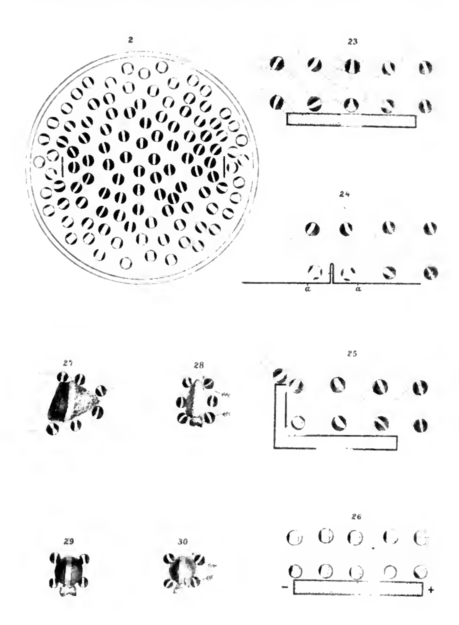



Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien




Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien






Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

# Über die Beziehungen der Wirbel zu den Urwirbeln

von

Prof. **V. v. Ebner** in Wien,

w. M. k. Akad.

(Mit 1 Tafel.)

In einer »Über die sogenannte Neugliederung der Wirbelsäule und über das Schicksal der Urwirbelhöhle bei Reptilien« betitelten Abhandlung beschäftigt sich Corning[1] mit der von mir[2] zunächst an Natternembryonen beobachteten Thatsache, dass der skeletbildende Theil der Urwirbel schon frühzeitig eine mit der Urwirbelhöhle zusammenhängende Spalte zeigt, welche — der Lage nach — der späteren Wirbelgrenze entspricht. Ich nannte diese Spalte Intervertebralspalte.

Corning findet diese Spaltbildung sehr deutlich bei Embryonen der Blindschleiche und gibt von solchen eine Reihe von Abbildungen, in welchen das Verhalten der Spalte bis zur beginnenden Knorpelbildung dargestellt wird. Dadurch haben meine Angaben eine dankenswerthe Bestätigung und Erweiterung erfahren, und ich würde gegenwärtig keine Veranlassung haben auf den Gegenstand noch einmal einzugehen, wenn nicht Corning kritische Bemerkungen gegen meine Darstellung in seine Arbeit eingeflochten hätte, die den Anschein erwecken, als ob meine Angaben mit wesentlichen Punkten seiner Untersuchungsergebnisse sich in Widerspruch befänden, während dies thatsächlich nicht der Fall ist. Es scheint mir, dass die von

---

[1] Morphol. Jahrbuch, Bd. XVII (1891), S. 611.

[2] Diese Berichte, 1888, Bd. XCVII, Abth. III, S. 194.

Corning angewendete Kritik wesentlich auf Missverständnissen meiner Angaben beruhe. Diese Missverständnisse aufzuklären und die Frage, um die es sich handelt, genauer zu präcisiren, ist nun zunächst der Zweck der folgenden Zeilen.

Ich glaube denselben am besten zu erreichen, wenn ich in etwas anderer Form, als in meiner oben citirten Arbeit, den Ausgangspunkt meiner Untersuchungen darlege.

Bekanntlich galten die Urwirbel nach den Untersuchungen v. Baer's für die alleinige Grundlage der Wirbel. Diese Annahme wurde gemacht, trotzdem v. Baer selbst, sowie die Anatomen seiner Zeit recht wohl wussten, dass es auch Wirbelthiere ohne Wirbelabtheilungen (Myxinoiden) und solche gibt, welche nur segmentale Bogen ohne segmentirte Wirbelkörper (*Petromyzon, Accipenser, Chimaera*) besitzen. Johannes Müller[1] nahm daher, dem entsprechend, auch an, dass die Wirbelsäule in den verschiedenen Classen der Wirbelthiere nicht in derselben Weise entstehe. Erst Remak[2] erschütterte die Lehre, dass die Urwirbel die paarigen Anlagen der Wirbelkörper sammt den zugehörigen Bogen seien. Nachdem er vorübergehend die Urwirbel ausschliesslich für die Anlagen der Spinalganglien erklärt, diese Angabe aber später berichtigt hatte, stellte er in seinem grossen Werke über die Entwicklung der Wirbelthiere die Lehre von den Beziehungen der Urwirbel zur Muskelbildung, zur Bildung der Spinalnerven, der Wirbel u. s. w. auf, welche bis zu den Untersuchungen von His die herrschende war. Remak nahm auf Grund seiner Beobachtungen zunächst mit Bestimmtheit an, dass aus der dorsalen Seite der Urwirbel die Muskeln zwischen zwei Wirbeln (intertransversarii, interspinales) hervorgehen; liess es aber dahingestellt, wie weit auch die anderen animalen Muskeln zu den Urwirbeln in Beziehung stehen. Jedenfalls ist Remak derjenige, welcher zuerst feststellte, dass die Metamerie der Urwirbel in erster Linie den segmentalen, dorsalen Rumpfmuskeln und somit dem entspreche, was man jetzt Myotome oder Myomeren zu nennen pflegt. Da aber Remak zugleich auch daran festhielt, dass aus der ventralen und medialen

[1] Handbuch der Physiologie. Coblenz, 1840, II. Bd., S. 733.

[2] Müller's Archiv, 1843.

Fläche der Urwirbel das Blastem hervorgehe, welches die bleibenden Wirbel bilde, die ja ebenfalls ein System von Metameren darstellen, musste er nothwendig eine Neugliederung der Wirbelsäule insoferne annehmen, als die der Muskelsegmentirung entsprechenden Urwirbel auch die Anlagen der Wirbel, welche mit den Myomeren alterniren, enthalten. Die Frage, wie diese Neugliederung geschieht, muss heute noch für alle diejenigen existiren, welche mit Remak das Blastem der Wirbelsäule aus den Urwirbeln hervorgehen lassen.

Es gibt wissenschaftliche Fragen, welche sich sozusagen von selbst lösen. Sie veralten, sie werden nicht mehr gestellt, weil ihre Formulirung den fortgeschrittenen Kenntnissen nicht mehr entspricht. Zu diesen Fragen scheint mir aber die »sogenannte« Neugliederung der Wirbelsäule nicht zu gehören. Die Frage, wie die metameren Stücke des Axenskeletes aus den Urwirbeln entstehen, ist und bleibt für jeden eine berechtigte, der überhaupt einen genetischen Zusammenhang dieser Bildungen annimmt. Sie scheint um so brennender, als His auf Grund umfassender Arbeiten geradezu bestritt und bestreitet, dass die Urwirbel irgend etwas mit der Bindesubstanzbildung, beziehungsweise Skeletbildung zu thun haben und in dieser Behauptung vielfache Zustimmung fand. So von Rauber, Kollmann, Waldeyer u. A. Der Augenschein spricht gegen die Annahme von His und für die Annahme von Remak, wie insbesondere Kölliker eindringlich hervorhob.[1] Kann man zweifeln, dass die mächtige Zellenmasse, welche augenscheinlich aus den Urwirbeln hervorkommt und die Chorda und das ganze Medullarrohr umhüllt, auch die Anlage für die Wirbelkörper und Wirbelbogen enthält? Der Augenschein spricht dafür, aber kann derselbe nicht trügen? Wissen wir nicht jetzt von einem segmentalen Organe, das Remak aus den Urwirbeln ableitete und das frühzeitig als eine mächtige Zellenmasse zur Seite des Medullarrohres liegt, von dem Spinalganglion, dass es, wie His zuerst zeigte, ganz oben an der Schlusslinie des Medullarrohres seine Entstehung nimmt und rasch grösser werdend sich in den Bereich der Urwirbel schiebt? Könnte nicht der Zusammenhang

[1] Zeitschr. f. wissensch. Zoologie, Bd. XL, S. 201.

des Wirbelblastemes mit den Urwirbeln auch ein secundärer sein und das, was aus den Urwirbeln nachweislich herauswächst, eine ganz andere Bestimmung haben? (Gefässmuskulatur etc. nach His). In der That, man sucht vergeblich nach einer strikten Widerlegung der Annahme von His, dass die gesammten Bindesubstanzen, also auch das Wirbelblastem mit den Gefässendothelröhren von der Peripherie in den Embryo hinein gelange, so sehr der Augenschein an Schnitten dagegen zu sprechen scheint. Denn wenn Verschiebungen und diffuse Durchwachsungen heterogener Anlagen erfolgen, so können solche Vorgänge mehr weniger vollständig der Beobachtung am todten Objecte sich entziehen, trotz bester Conservirung mit fixirten Mitosen und trotz vollständiger Schnittserien. Man wende nicht ein, die amöboiden Zellen seien »Allerweltszellen«, die überall, wo man sie einer Hypothese zuliebe brauche, zu Hilfe gerufen werden. Die Thatsache der activen Ortsveränderung sich entwickelnder Gewebeelemente steht fest; sie ist mitunter eine für die Untersuchung höchst unbequeme Thatsache, mit der man aber rechnen muss. Es gibt zweifellos entwicklungsgeschichtliche Vorgänge, bei welchen Blutgefässe secundär in bereits bestehende Gewebeanlagen hinein wachsen (Retina, Centralnervensystem); aber auch solche Fälle, die kaum eine andere Deutung zulassen als die, dass mit den Blutgefässen auch Gewebeanlagen in ein bereits bestehendes Organ hineingelangen. Hieher rechne ich zum Beispiel das Auftreten von Markgewebe im Innern der Knorpel bei der endochondralen Ossification, da das einzige zellige Element, von welchem man in loco das Markgewebe entstehen lassen könnte — nämlich die Knorpelzellen der sich eröffnenden Markhöhlen — wohl Zeichen des Zerfalles, des Kernschwundes u. s. w., nicht aber Vermehrungserscheinungen zeigen.

Angesichts einer solchen Sachlage glaubte ich im Jahre 1888 zwar immer noch an der alten Lehre von der Bedeutung der Urwirbel für die Skeletbildung festhalten zu müssen; war mir aber klar, dass mit den gegenwärtig zu Gebote stehenden Untersuchungsmethoden höchstens ein Wahrscheinlichkeitsbeweis, keineswegs ein exact sicherer Nachweis der Abstammung der Wirbel aus den Urwirbeln geliefert



werden könne. Nichts konnte mir ferner liegen, als etwa die Vorstellung, genau die Zellenmasse umgrenzen zu wollen, aus welcher das Wirbelskelet hervorgehe, oder gar die Meinung zu hegen, es gingen aus den Urwirbelkernmassen Remak's oder (wie sie jetzt von Hatschek[1] und Rabl[1] genannt werden) aus den Sklerotomen nur die Wirbel hervor. Die Auffindung der Intervertebralspalte schien mir in erster Linie desshalb von Interesse, weil sich der Nachweis erbringen liess, dass diese Spalte bis zum Beginne der Gliederung der knorpeligen Wirbel zu sehen ist und zu dieser Zeit mit ihrem nahe an die Chorda reichenden Ende der Grenze zweier Wirbelkörper entspricht. Dies schien mir weiter mit Rücksicht auf die Thatsache, dass die Intervertebralspalten aus den Urwirbeln hervorgehen und in einer bestimmten Zeit mit den Urwirbelhöhlen zusammenhängen, ohne in irgend einer directen Beziehung zu Blutgefässen zu stehen, nur durch die Annahme begreiflich, dass in der That die Intervertebralspalte die Wirbelsegmentirung einleite. Es liess sich feststellen, dass die durch die Intervertebralspalte halbirten Urwirbelkernmassen mit den nächst vorderen und nächst hinteren Hälften der benachbarten Urwirbelkernmassen verwachsen und dadurch zu den Myomeren alternirend gestellte Metameren bilden, welche der Wirbelsegmentirung entsprechen. Es fiel mir aber niemals ein, mir vorzustellen, dass jener Theil der Urwirbel, aus welchem die Wirbel hervorgehen, ausschliesslich nur für diese das Bildungsmaterial enthalte. Wenn ich die Intervertebralspalte speciell nur im Bereiche der Wirbelkörperanlage genauer verfolgte und ihr endliches Verschwinden im Intervertebralknorpel beschrieb, so geschah dies aus dem Grunde, weil nur im Bereiche der Wirbelkörper die reine Knorpelentwicklung und Segmentirung zu verfolgen war, während im Bereiche der Bogen, Querfortsätze und Rippen auch die Ganglien mit ihren Nerven, die Blutgefässe, die Muskeln, die Bänder und die Verschiebungen und Umformungen aller dieser Theile in Frage kommen; lauter schwierige Fragen, die für eine Untersuchung, deren Resultate in dem Rahmen von 12 Druckseiten in knapper Form mitgetheilt wurden, zu weit geführt hätten.

[1] Anatomischer Anzeiger, 1888, S. 654 und 662.

Kurzum, es war nicht meine Absicht, eine Entwicklungsgeschichte der Wirbelsäule der Natter zu schreiben, sondern nur zu zeigen, dass die Intervertebralspalten den späteren Wirbelgrenzen entsprechen, und dass mithin die längs der Spalten liegenden, aus den Urwirbeln stammenden Zellenmassen, die Wirbelanlage enthalten müssen. Ich habe klar und deutlich gesagt, dass meine ganze Beweisführung in erster Linie gegen die Parablasttheorie gerichtet sei und war dabei so vorsichtig, nicht mit apodiktischer Sicherheit die Möglichkeit in Abrede zu stellen, dass von anderwärts herkommendes Zellenmaterial an der Wirbelbildung sich betheilige. Dies geht am besten aus den am Schlusse meiner Abhandlung gegebenen Erwägungen hervor, welche mit den Worten schliessen: »Wenn ich nun trotzdem behaupte, dass die Urwirbel den wesentlichsten Antheil an der Wirbelbildung haben, so geschieht dies nicht, weil diese Annahme eben so gut oder eben so wenig gerechtfertigt ist, als ihr Gegentheil; sondern, weil ohne diese Annahme die nachweisbare Umgliederung der Urwirbelkerne zu einer den Wirbelkörpern und deren Bogen entsprechenden Segmentirung ganz unbegreiflich wäre.« Ich hätte mich nicht gewundert, wenn von Seite eines Anhängers der Parablasttheorie Einwendungen gegen meine Schlüsse erhoben worden wären. Zu diesen gehört Corning, als Schüler Prof. Rabl's, natürlich nicht. Er nimmt als selbstverständlich an, was ich hauptsächlich zu beweisen suchte, nämlich die Abstammung der Wirbel aus den Urwirbeln, und ist daher nicht geneigt, die Neugliederung des skeletbildenden Theiles der Urwirbel im Zusammenhange mit der Intervertebralspalte aus dem Gesichtspunkte zu betrachten, aus welchem ich es that, und sucht daher in meiner Abhandlung Dinge, die zu besprechen mir ferne lag.

Dies vorausgeschickt, glaube ich nun ohne Schwierigkeit die nur durch ein Missverstehen dieses Standpunktes möglichen Einwendungen aufklären zu können.

Zunächst bemerkt Corning:[1] »Nähme man die Theorie v. Ebner's als richtig an, so hätte man sich vor Allem mit der Thatsache auseinanderzusetzen, dass diese Gefässe« (nämlich

[1] L. c. p. 615.

die interprotovertebralen Blutgefässe, welche Corning, der alten Bezeichnung von Rathke folgend, als Intercostalgefässe benennt) »durch die Verschmelzung zweier einander zugekehrter Sklerotomhälften von zwei Urwirbeln und der daraus erfolgten Bildung eines bleibenden Wirbels entschieden intravertebral zu liegen kämen, eine Annahme, welche von vorneherein als unzulässig erscheint.« Mit der Thatsache, dass die Gefässe intravertebral liegen würden, wenn sie in unmittelbarer Nähe der Chorda blieben, habe ich mich auf Seite 8 (201) meiner Abhandlung in sehr einfacher Weise abgefunden, nämlich durch die Annahme, dass sie infolge der Wachsthumsvorgänge im Wirbelblasteme seitlich verschoben werden und so aus dem Bereiche des werdenden Wirbelknorpels kommen. Mag man übrigens was immer für eine Vorstellung von der Bildung der Wirbelknorpel haben, so muss man eine Erklärung für die Entfernung der Blutgefässe von der Chorda, der sie anfangs sehr naheliegen, geben. Dass dies aber speciell mit dem Vorgange der Neugliederung der Wirbelsäule in meinem Sinne etwas zu thun haben soll, ist nicht einzusehen. Ferner meint Corning[1] »Die Neugliederung der Wirbelsäule ist kein so einfacher Vorgang, wie v. Ebner annimmt. Dass die Urwirbelhöhle eine Rolle dabei spielt, ist sicher, und zwar dadurch, dass sie das Sklerotom in Abschnitte zerlegt, innerhalb welcher die Bildung der Bogen und Wirbelanlagen vor sich geht. Die Behauptung v. Ebner's, dass mit einer secundären Gliederung des Sklerotoms durch die Spalten auch schon die Wirbelanlage gegeben sei, ist nicht aufrecht zu erhalten. Schon die eine Thatsache, dass die Anlagen der oberen Bogen und die Querfortsatzanlagen zu einer Zeit vorhanden sind, wo von Wirbelanlagen noch nicht zu reden ist, genügt, um die v. Ebner'sche Anschauung zu widerlegen. Das älteste von v. Ebner abgezeichnete Stadium (Fig. 3 seiner Abhandlung) zeigt nicht einmal die Anlagen der Querfortsätze.«

Diesen Einwürfen gegenüber muss ich zunächst hervorheben, dass mir durchaus nicht klar wurde, warum die angeblich vorauseilende Entstehung der Bogen und Querforsätze im Vergleiche zu den Wirbelkörpern gegen meine Darstellung der

[1] L. c. p. 620.

Wirbelneugliederung sprechen soll. Bei dieser handelt es sich um den Nachweis, dass in der That die Intervertebralspalte der Grenze der Wirbelkörper entspricht. Diesen Nachweis glaube ich aber geführt zu haben (obwohl ich nicht alle Entwicklungsstadien mit Zeichnungen belegte), und zwar mit folgenden Worten:[1] »Ist es schon nach den Befunden an dem besprochenen Entwicklungsstadium kaum zweifelhaft, dass die Intervertebralspalten mit der Bildung der Zwischenwirbelbänder, beziehungsweise Zwischenwirbelgelenke in Beziehung[2] stehen, so wird dies durch die Untersuchung späterer Entwicklungsstadien, wie sie an demselben Embryo in der vorderen Rumpfregion und an Schnitten etwas älterer Embryonen zu beobachten sind, zur Gewissheit. Die Zellen, welche die Spalte begrenzen, ordnen sich neben der Chorda zu einer dichten Schichte, wodurch die ohnehin enge Spalte noch mehr verengert und endlich als solche unsichtbar wird, während nun ein dichterer Gewebestreifen an ihre Stelle getreten ist. Vor und hinter dem Streifen rücken die mehr rundliche Form annehmenden Zellen auseinander, und während die Urwirbelgrenzen durch seitliche Verschiebung der Blutgefässe neben der Chorda verschwinden, beginnt so die Differenzirung der knorpeligen Wirbelkörper, welche als etwas hellere Gewebemassen ohne scharfe Grenze in die dunkleren Zwischenwirbelbänder übergehen.«

Diese Beschreibung ist zwar sehr knapp gehalten, aber durchwegs auf Grund der Untersuchung von Präparaten, und zwar von solchen, welche bis zur vollendeten Knorpelbildung und noch weiter reichen, abgefasst. Dass die Intervertebralspalte schliesslich in dem dichten Gewebestreifen verschwindet, in welchem viel später bei der Natter secundär die Gelenkhöhle auftritt, konnte ich an meinen Präparaten Schritt für Schritt verfolgen, und man wird auch finden, dass diese Darstellung mit den Abbildungen Corning's von Anguis übereinstimmt, welche die Intervertebralspalte noch zur Zeit des Beginnes der Knorpelbildung zeigen, das endliche Verschwinden der Intervertebral-

[1] L. c. p. 7 u. 8 (200 u. 206).

[2] Das Wort Beziehung ist, wie aus den folgenden Sätzen klar hervorgeht, nur topographisch gemeint.

spalte aber nicht mehr zur Anschauung bringen. Corning nennt das, was ich Intervertebralspalte nenne, Urwirbelspalte oder Urwirbelhöhle und gebraucht in den Abbildungen nur für die ältesten Stadien (Fig. 5 und 6 seiner Abhandlung) den Ausdruck Intervertebralspalte. Im Texte sagt Corning bei Beschreibung dieser Figuren, dass die Intervertebralspalten deutlich ausgebildet seien und weiter:[1] »Die Segmentirung der Wirbelsäule erfolgt durch die Ausbildung der Intervertebralspalten, welche in Bezug auf ihre Lage den Urwirbelspalten entsprechen. Ob sie aus letzteren hervorgehen, möchte ich dahingestellt sein lassen.«

Corning scheint demnach zu glauben, dass das, was er Intervertebralspalte nennt, bereits die Anlage der Gelenkhöhle sei. Davon kann aber gar keine Rede sein. Abgesehen davon, dass, soweit bekannt, niemals eine Gelenkspalte so früh entsteht, ist speciell für die Blindschleiche durch die grundlegenden Untersuchungen Gegenbaur's[2] längst nachgewiesen, dass in den Intervertebralknorpeln drei Zoll langer Embryonen, bei welchen die Wirbel bereits in der Verknöcherung begriffen sind, noch keine völlig ausgebildeten Gelenkhöhlen vorhanden sind. Auch bei der Natter bilden sich die Gelenkhöhlen erst nach Beginn der Wirbelverknöcherung. Wenn Corning daher nur bezweifelt, dass aus dem, was ich Intervertebralspalte nenne, direct die Gelenkhöhle hervorgehe, so halte ich es geradezu für selbstverständlich, dass die Intervertebralspalte total verschwindet und mit der Gelenkhöhle nicht identisch ist. Nur das lässt sich, meiner Meinung nach, feststellen, dass die Intervertebralspalte im Bereiche der Wirbel dort verschwindet, wo der Intervertebralknorpel sich ausbildet. (Vergleiche Fig. 1, 3 und 4.) Wenn aber Corning daran denken sollte: 1. eine Urwirbelspalte (= Intervertebralspalte mihi), 2. eine Intervertebralspalte (Corning) und 3. eine Gelenkhöhle zu unterscheiden, so würden bei der Blindschleiche nach einander drei Spaltbildungen sich finden, von welchen die beiden ersten rasch nach einander an derselben Stelle auftreten und wieder verschwinden,

[1] L. c. p. 620.

[2] Untersuchungen zur vergleichenden Anatomie der Wirbelsäule bei Amphibien und Reptilien. Leipzig, 1862, S. 42.

während erst die spät auftretende dritte Spalte, die Gelenkhöhle, einen bleibenden Bestand hätte. Es ist aber ganz und gar ungerechtfertigt, wenn Corning eine Spalte, die offenbar ein und dasselbe ist, zuerst als Urwirbelspalte[1] und dann später als Intervertebralspalte bezeichnet, da seine Befunde keinerlei Anhaltspunkte für eine solche Unterscheidung ergeben, ganz abgesehen von der Verwirrung, die Corning damit anrichtet, dass er dem von mir zuerst und in einem genau definirten Sinne gebrauchten Ausdrucke »Intervertebralspalte« einen anderen Sinn beilegt, als ich. Selbstverständlich werde ich den Ausdruck Intervertebralspalte stets in meinem Sinne (= Urwirbelspalte Corning) anwenden.

Wenn ich nun nachgewiesen zu haben glaube, dass die thatsächlichen Befunde Corning's bei Blindschleichenembryonen eine Bestätigung meiner Darstellung der Neugliederung der Wirbelsäule sind und dass die erhobenen Einwendungen auf Missverständnissen beruhen, so möchte ich doch noch auch auf einige, die Entwicklung der Wirbelsäule betreffende Punkte eingehen, die in meiner ersten Abhandlung ganz bei Seite gelassen wurden, weil sie mit der Hauptfrage nichts zu thun haben, die aber von Corning in den Vordergrund gestellt werden.

Bei aller Anerkennung der Bedeutung phylogenetischer Gesichtspunkte muss man es doch beklagen, wenn dieselben in der Darstellung ontogenetischer Vorgänge zu Zwangsvorstellungen werden, welche eine unbefangene Deutung der Befunde beeinträchtigen. Wenn man Corning's Schilderung liest, möchte man glauben, dass die Chorda und die Wirbelsäule der Blindschleiche bei der Entwicklung alle Stadien durchläuft, die als bleibende Zustände von den Acraniern herauf durch die Cyclostomen, Selachier etc. repräsentirt sind. Zuerst entsteht die cuticulare Chordascheide, unter welcher ein Chordaepithel liegt, dann entsteht vom Sclerotom aus eine äussere Chordascheide, es treten hierauf als erste Anlagen des eigentlichen Achsenskeletes die oberen Bogen und Querfort-

[1] Es möge hier auch bemerkt sein, dass von anderen Autoren, z. B. von Froriep, mit dem Namen Urwirbelspalt die Spalte zwischen zwei Urwirbeln bezeichnet wurde.

sätze auf, die dann gegen die äussere Chordascheide sich mit breiterer Basis anlegen und so die Anlagen der Wirbel bilden u. s. w. Dieses Schema trifft nun bei den Nattern ontogenetisch durchaus nicht zu, und so weit man nach den Abbildungen Corning's urtheilen kann, auch nicht bei den Blindschleichen. Zunächst ist es eher verwirrend, als treffend, bei den genannten Reptilien von einer äusseren Chordascheide zu sprechen. Man kann allenfalls als solche die schmale Gewebeschichte, welche die sehr dünne cuticulare Chordascheide umgibt, bezeichnen, in welche die Intervertebralspalten nicht hineinreichen und die daher anfänglich ungegliedert ist. Allein histologisch und histogenetisch zeigt diese Schichte nichts Besonderes, da die Zellen derselben weiterhin sämmtlich bis ganz an die cuticulare Chordascheide heran in Knorpelzellen sich umwandeln. Ferner sehe ich bei den Nattern niemals ein Chordaepithel, das heisst eine besondere Zellenschicht, die, unmittelbar unter der Cuticula gelegen, sich von den central gelegenen Chordazellen durch eine eigenthümliche Beschaffenheit auszeichnen würde. Die Zellen erleiden vielmehr sehr bald bis an die Cuticula allesammt dieselbe Umwandlung in bläschenartige Gebilde.

Ferner halte ich es für unrichtig, dass die oberen Bogen früher entstehen sollen als die Wirbelkörper. Bestimmt unrichtig ist die Angabe wenn es sich um das erste Auftreten des deutlich als solchen erkennbaren Knorpels handelt; zweifelhaft könnte die Frage beantwortet werden, wenn es sich um die erste Anlage handelt, weil der Begriff »Anlage« in diesem Falle nicht leicht scharf zu fassen ist. Der deutlich ausgebildete Knorpel ist in den oberen Bogen, in den Querfortsätzen und Rippen und in den Wirbelkörpern wesentlich überall von derselben Beschaffenheit. Es ist ein aus grossen rundlichen Zellen bestehender Knorpel, der nur sehr wenig Grundsubstanz enthält, welche sozusagen aus einfachen Knorpelkapseln zu bestehen scheint. (Vergl. Fig. 3 WK u. Fig. 5.) Eine andere Beschaffenheit hat am ausgebildeten knorpeligen Skelet nur das Perichondrium, die fortwachsenden Knorpelenden (z. B. an den Rippen) und die Stellen, welche später Gelenkflächen bilden, was insbesondere von den Intervertebralknorpeln gilt.

Dort geht der grosszellige Knorpel allmälig in einen kleinzelligen über und die Stelle, welche topographisch der späteren Gelenkhöhle entspricht, besteht noch zur Zeit, wo die Ossification beginnt, aus dicht aneinander gedrängten Zellen, weil hier offenbar noch das Längenwachsthum des Knorpels fortdauert. Wenn ich nun den Ort aufsuche, wo der erste deutliche grosszellige Knorpel auftritt, so finde ich als solchen den Wirbelkörper, und zwar zwei bilateral symmetrisch zur Seite der Chorda gelegene, der Mitte des Wirbelkörpers (in craniocaudaler Richtung gerechnet) entsprechende Stellen. Von dieser Thatsache habe ich mich an zahlreichen Präparaten verschiedener Embryonen, insbesondere aber durch wiederholte Durchsicht einer geordneten Schnittserie eines Natternembryo überzeugt, welcher im vordersten Rumpftheile bereits vollkommen knorpelige Wirbelkörper und Bogen zeigt, während am Schwanzende noch keine Spur von Knorpelbildung zu sehen ist. Dieser Befund stimmt mit dem, was durch die sorgfältigen Untersuchungen Froriep's[1] über die Wirbelbildung bei Säugethierembryonen bekannt ist, überein. Auch bei den Säugethieren (Rindsembryonen) treten die ersten, als solche zweifellos erkennbaren Knorpelzellen bilateral symmetrisch im Wirbelkörper neben der Chorda auf. Was das weitere Auftreten der Knorpelzellen anlangt, so finde ich, ebenfalls wesentlich in Übereinstimmung mit Froriep's Befunden bei Rindsembryonen, die Verknorpelung des Wirbelkörpers bei Natternembryonen rings um die Chorda herum fortschreiten und auf die Querfortsätze und die Ursprungsstellen der oberen Bogen sich fortsetzen. Während dies geschieht, tritt aber ein neuer, selbständiger Knorpelpunkt an dem dortselbst noch nicht geschlossenen Bogen zur Seite des Rückenmarkes auf, von welchem aus die Verknorpelung rasch fortschreitet. Um diese Zeit beginnt auch die Verknorpelung der Rippen. Ohne in weitere histogenetische Einzelheiten der Knorpelbildung einzugehen, muss ich jedoch eine Thatsache, welche mir für die folgenden Betrachtungen von Wichtigkeit zu sein scheint, noch hervorheben, nämlich

[1] Zur Entwicklungsgeschichte der Wirbelsäule. Arch. f. Anat. u. Physiol. Anat. Abth. 1886.



die Thatsache, dass dort, wo am Wirbelkörper die ersten Knorpelzellhaufen sichtbar werden, niemals ein Gewebe von kleinen, dicht gedrängten Zellen zu sehen ist; es geht vielmehr ein von vorneherein durch relativ viel formlose Grundsubstanz ausgezeichnetes, helles Mesoblastgewebe direct in Knorpel über. Dieses helle Gewebe von relativ locker geordneten Zellen schliesst sich durch allmäligen räumlichen Übergang an das dichte Gewebe der Intervertebralregion, welches an den dichtesten Stellen an Schnitten wie ein Streifen aneinandergepresster Kerne sich ausnimmt. (Fig. 3.)

Steht es nach dem Vorhergehenden fest, dass, im Gegensatze zu dem phylogenetischen Schema, bei den Schlangen, in Übereinstimmung mit den Säugern, die knorpeligen Wirbelkörper früher auftreten, als die knorpeligen Bogen, so könnte man sagen, die Verknorpelung ist nicht das Wesentliche, sondern die erste Anlage, und was diese betrifft, so ist die Anlage der Bogen das Frühere. Das ist nun eine sehr schwierige Frage, die sich meiner Meinung nach gegenwärtig gar nicht beantworten lässt. Froriep[1] hat in seinen sorgfältigen Untersuchungen zur Entwicklungsgeschichte der Wirbelsäule einen Streifen dichter gedrängter Zellen, welcher medial unter der Chorda im Bereiche der späteren Zwischenwirbelbänder gelegen ist und lateral im Muskelseptum sich verliert, bei vier Tage alten Hühnerembryonen und bei 8—9 *mm* langen Rindsembryonen beschrieben. Frühere Stadien der Wirbelsäulenentwicklung hat Froriep nicht untersucht, da seine Arbeit wesentlich die eigenthümlichen Entwicklungsvorgänge des Axenskeletes im Bereiche des Hinterhauptes und der Drehwirbel im Auge hatte. Die Deutung, welche Froriep diesen Zellenstreifen als Bogenanlage mit hypochordaler Spange gegeben hat, ist begreiflich mit Rücksicht auf den Umstand, dass Froriep nichts von der Intervertebralspalte wusste. Immerhin muss es in Froriep's Darstellung auffallen, dass der Bogen ursprünglich im Bereiche der Wirbelkörper eine intervertebrale und zugleich hypochordale Lage haben soll. Ich fasse diesen Zellenstreifen in erster Linie als entstanden durch eine dichtere Lagerung der Zellen längs der Inter-

[1] Arch. f. Anat. u. Physiol., 1883 u. 1886.

vertebralspalte, insbesondere längs des caudalen Randes derselben, auf. Der Zellenstreifen hinter der Intervertebralspalte setzt sich lateral in relativ so vorgeschrittenen Stadien direct in eine dichter gedrängte Zellenmasse fort, welche caudal abbiegend, in ein Myoseptum eindringt, und so entsteht der Eindruck, als ob das Ganze ein einheitlicher Zellenstreif sei. (Fig. 1 u. 2, V.) Ob er dies auch wirklich ist, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Im Bereiche der Chorda sieht man zu beiden Seiten derselben, wie aus den Abbildungen Corning's und meinen Präparaten hervorgeht (Fig. 1), eine dichtere Zellenanhäufung vor und hinter der Intervertebralspalte; lateral liegt die dichte Zellenanhäufung zunächst hinter der Intervertebralspalte; im Bereiche der Muskelplatten biegt sie aber dann caudalwärts ab und schiebt sich, der Lage nach einem Myoseptum entsprechend, zwischen die Muskelanlagen. Vergleicht man frühere Stadien, wie ich sie in Figur 1 und 2 meiner ersten Abhandlung abgebildet habe, so findet man diesen Streifen noch nicht. Doch scheint es naturgemäss, dass derselbe längs der Intervertebralspalte aus den dort befindlichen Zellen hervorgehe; was aber die Zellenmasse anbelangt, die dem Myoseptum angehört, so ist nicht zu entscheiden, wie weit die interprotovertebralen Blutgefässe an der Bildung derselben betheiligt sind; doch ist ja wahrscheinlich, dass die Verwachsungsstelle der Urwirbelkernhälften lateral vorwachsend im Anschlusse an die längs der Intervertebralspalte gebildete Zellmasse zwischen die Muskelplatten eindringe. Froriep hat diese Zellenstreifen als primitive Wirbelbogen bezeichnet, Corning betrachtet sie als die Anlagen der oberen Bogen. Ich halte es aber nicht für gerechtfertigt, so bestimmte Ausdrücke zu gebrauchen und kann höchstens zugeben, dass diese Streifen theilweise mit den Rippen und Querfortsätzen in topographischer Beziehung stehen. Die Gründe hiefür sollen im Folgenden dargelegt werden.

Zunächst möchte ich daran erinnern, dass am ausgebildeten Skelete die oberen Bogen der Ringelnattern und Blindschleichen dachartige Stücke sind, welche in ihrer Längenausdehnung den Wirbelkörpern wenig nachgeben, während die Querfortsätze kurze Stäbe (Natter) oder Höcker (Blind-

schleiche) darstellen, welche mehr vom cranialen Ende der Wirbelkörper, als vom Neuralbogen abgehen und mittelst eines Gelenkhöckers mit den Rippen articuliren, welche letzteren, der Richtung nach, die directen Fortsetzungen der Querfortsätze sind. (Fig. 3, 4 u. 5.) Wenn man nun an Frontalschnitten durch die Chorda von Embryonen, an welchen eine Wirbelsegmentirung durch die Intervertebralspalte zu sehen ist, vom cranialen Ende des Wirbels einen dichten, aber relativ schmalen Gewebestreifen transversal und dann schwanzwärts in die Muskelsepten eindringen sieht, so ist wohl zunächst kein Grund vorhanden, diesen Streifen als »Anlage der Querfortsätze, respective der oberen Bogen« zu bezeichnen. Ich dächte, dass man die oberen Bogen knapp am Wirbelkörper und weiter hinauf in Frontalschnitten, welche die ventrale Seite des Rückenmarkes treffen, zur Seite des letzteren suchen müsste. In dieser Gegend ist aber eine besondere Differenzirung im Mesoblastgewebe noch zu der Zeit nicht zu bemerken, wo bereits bilateral im Wirbelkörper die ersten Knorpelzellen auftreten. Zur Seite des Rückenmarkes kann ich um diese Zeit eine Abgrenzung der Bogen gegen die Rückenmarkshäute etc. noch nicht erkennen, wohl aber sieht man an der Dorsalseite des Wirbelkörpers die erste Spur der Bogen, das Rückenmark unten umgreifend, sich erheben. Wenn die von Corning als »Anlagen der Querfortsätze und Bogen« bezeichneten Streifen die Neuralbogen liefern sollten, so müssten höchst merkwürdige Verschiebungen dieser Anlagen auftreten. Thatsächlich nachweisen lässt sich nur, dass der Gegend dieser Streifen entsprechend, später Querfortsätze und Rippen entstehen, jedoch, wie ich immer wieder betonen muss, bedeutend später, als die knorpeligen Wirbelkörper. Was die Neuralbogen anbelangt, so glaube ich dass die ersten selbständig entstehenden Knorpelkerne eben so direct in einem relativ lockeren Mesoblastgewebe auftreten, wie die ersten Knorpelkerne in den Wirbelkörpern und dass dem entsprechend anfänglich auch zwischen die Knorpelkerne des Bogens und des Körpers kleinzelliges Gewebe sich einschiebt, wie es in den Wirbelkörpern gegen die Intervertebralknorpel hin auftritt. Es spricht nichts dafür, dass die Bogen aus der Verschiebung einer entfernt liegenden Zellenmasse

ihren Ursprung nehmen, sondern im Gegentheile alles dafür, dass sie in loco entstehen. Sobald die oberen Bogen und die Querfortsätze als solche erkennbar sind, bilden sie mit den Wirbelkörpern ein einziges zusammenhängendes Stück. Dass dann die Bogenknorpel dorsalwärts fortwachsend erst später sich über dem Rückenmarke schliessen, ist eine bekannte Thatsache, die sicher und leicht zu constatiren ist.

Wenn man diese Thatsachen ohne Voreingenommenheit ansieht, wird man kaum zur Behauptung gelangen, dass die Bogen der Wirbel früher entstehen, als die Wirbelkörper. Der in Rede stehende Streifen ist vor dem Auftreten der Wirbelkörperverknorpelung nur segmental im Frontalschnitte deutlich zu sehen; schon knapp über der Chorda ist er nur mehr durch die Intervertebralspalte markirt, hinter welcher eine dichtere Zellenlage vorhanden ist, die sich ohne jede schärfere Abgrenzung in das lockere, die Blutgefässe und Nerven umhüllende Mesoblastgewebe verliert. (Vergl. Fig. 2.) Nur zwischen den Muskeln ist auch hier noch eine dicht gedrängte Zellenlage. Ventralwärts unterhalb der Chorda verliert sich der Streifen ebenfalls ganz unmerklich und an Querschnitten ist derselbe desshalb schwer aufzufinden.

Wenn also die der Wirbelkörperanlage vorauseilende Anlage der oberen Bogen darin besteht, dass man nur ganz im Allgemeinen sagen kann, es zieht ein diffusbegrenzter Streifen dichterer Zellen aus den Muskelsepten gegen das Cranialende der Wirbelkörperanlage hin, der auch die Anlage der Querfortsätze und Rippen enthält, so ist das höchst unbestimmt. Was soll man aus einer Anlage eines Skeletstückes machen, die nach keiner Richtung des Raumes eine Abgrenzung hat? Die Wirbelkörperanlage ist um diese Zeit allerdings auch noch nicht allseitig abgegrenzt, sie wird es ja auch nie, da die oberen Bogen mit ihren Gelenkfortsätzen und die Querfortsätze ontogenetisch niemals als ganz selbständige Knorpelstücke erscheinen; aber man kann um diese Zeit bereits das craniale und caudale Ende des Wirbelkörpers unterscheiden (Fig. 1 und 2), man kann ferner an der Dorsalseite des Wirbelkörpers früher, als im Bereiche des oberen Bogens, die gefässhaltigen Rückenmarkshäute von der Wirbelanlage sich sondern sehen und noch früher als

dieses, an der ventralen Seite des Wirbels eine dichtere Schicht transversal verlängerter Zellen, welche weiterhin zum Perichondrium wird. Man kann daher nicht behaupten, die Anlagen der Bogen seien früher da, als die Anlagen der Wirbel; es sei denn, dass man unter Anlagen der Bogen ganz im Allgemeinen die craniocaudalen Verwachsungsstellen der Urwirbel (Myosepten und deren hinter den Intervertebralspalten gelegene, nach den Wirbelanlagen hin gerichtete Fortsetzungen) verstehen will, in welchen das septale Skelet im Sinne Hatschek's[1] (obere und untere Bogen sammt den verschiedenen Formen von Querfortsätzen und Rippen) seine Entstehung nimmt. Diese Verwachsungen sind phylogenetisch und ontogenetisch früher da, als die Sonderung der Wirbel; als erkennbare Anlagen von Skeletstücken treten aber die Wirbelkörper bei den Schlangen und wohl bei allen Amnioten früher auf, als irgend ein dem Bogensystem angehöriger Theil und es hat ungefähr ebensoviel Berechtigung, die besprochenen Streifen als Anlagen der oberen Bogen und Rippen zu bezeichnen, als etwa die Behauptung, die Primitivrinne sei die Anlage des Medullarrohres. Es scheint mir unmöglich, einen Zellenstreifen als primitiven Wirbelbogen zu bezeichnen, der im Bereiche des Wirbelkörpers später theilweise dem Intervertebralknorpel entspricht, hypochordal zu keiner bleibenden Bildung in nachweisbarer Beziehung steht,[2] theilweise vielleicht lateral mit den Querfortsätzen, Rippen und Bandapparaten, auf keinen Fall aber mit den oberen Bogen topographisch in Beziehung gebracht werden kann.

Man wird bis auf Weiteres gut thun, die Wirbelgliederung der Amnioten nicht gewaltsam in ein falsch verstandenes phylogenetisches Schema zu zwängen, das ontogenetisch nicht sichtbar wird. Auch dürfte es sich empfehlen, dem fraglichen »primitiven Wirbelbogen« einen weniger präjudicirlichen Namen zu geben. Ich möchte diesen segmentalen Zellenstreifen wegen seiner Lage längs der Intervertebralspalte und seiner Fortsetzung in das Myoseptum als Vertebralstreifen bezeichnen. Zu

[1] Verhandl. der anatom. Gesellsch. 1889, S. 113.

[2] Ich sehe hier vom vorderen Bogen des Atlas ab, der nach Froriep als einziger bleibender Skelettheil bei Säugern aus der allen Wirbelanlagen zukommenden »hypochordalen Bogenspange« hervorgeht.

welchen Unklarheiten es führt, wenn man eine Unterscheidung segmentaler Skeletstücke vor dem Auftreten von Knorpelzellen durchführen will, wurde von Hasse und Born[1] schon vor 13 Jahren auseinandergesetzt; doch leider — wie man sieht — ohne Erfolg.

Bezüglich des Verhaltens der Chorda stimmen meine Befunde an den Natternembryonen mit den Anschauungen Cornings ebenfalls nicht überein. In seiner Fig. 3 bildet Corning Chordaanschwellungen ab, welche im Stadium des Beginnens der Wirbeldifferenzirung zu sehen sind. Die Einschnürungen liegen in der Zeichnung in gleicher Höhe mit den Myotomgrenzen und den Blutgefässen, also interprotovertebral. Im Texte sagt Corning: »Die Einschnürungen entsprechen der Lagerung der Intercostalgefässe, sind infolgedessen intervertebral, wie es auch den Zuständen beim erwachsenen Thiere entspricht.« Zeichnung und Text sind also in offenbarem Widerspruche. Was ist nun das Richtige? Ich glaube die Zeichnung, da ich ähnliche Bilder auch von Natternembryonen kenne. Dort, wo Corning mir den wunderlichen Einwurf macht, dass nach meiner Darstellung der Wirbelgliederung intravertebrale Blutgefässe entstehen müssten, versichert derselbe, dass das was ich als »interprotovertebrale Blutgefässe« bezeichne, »einfach die ersten Anlagen der Intercostalarterien« seien. Aber es ist doch nothwendig, sich gegenwärtig zu halten, dass die ersten metameren Blutgefässe des Rumpfes und Schwanzes, mag man sie nun Intercostalgefässe nennen oder nicht, zwischen den Urwirbeln und nicht zwischen den Wirbeln liegen. Erst später rücken diese Gefässe in caudaler Richtung an die Ganglien, welche letztere primär knapp vor den Intervertebralspalten gelegen sind, heran und werden dadurch intervertebral. Es ist um so unbegreiflicher, dass Corning bezüglich der Lage der primitiven Chordaeinschnürungen mit Hilfe seiner »Intercostalgefässe« eine solche Confusion anrichtet, als in seiner Zeichnung ganz deutlich die stärkste Convexität der Chordaanschwellungen mit den Intervertebralspalten zusammenfällt. Es kann also kein Zweifel sein, dass Corning's primitive

[1] Zoolog. Anzeiger 1879, S. 81.

Chordaeinschnürungen bei Anguis nicht wie beim erwachsenen Thiere intervertebral, sondern vertebral gelagert sind.

Die bleibende intervertebrale Chordaeinschnürung entwickelt sich bei den in Rede stehenden Reptilien erst secundär im Zusammenhange mit der Ausbildung des Gelenkkopfes und der Pfanne. Die primitiven Chordaeinschnürungen, die niemals sehr ausgesprochen sind, gleichen sich später bei der Natter und offenbar auch bei der Blindschleiche, wie aus den Abbildungen Corning's zu entnehmen ist, nahezu aus, oder werden streckenweise auch zahlreicher, als die Wirbelsegmente und liegen dann theilweise intervertebral. (Vergl. Fig. 3 und 1.) Die definitiven unzweifelhaften Chordaeinschnürungen entstehen wie Gegenbaur[1] vor 30 Jahren nachwies, in der Weise, dass insbesondere im Bereiche des Gelenkkopfes die Chorda durch die wachsende Knorpelmasse von der Seite her förmlich zusammengepresst wird, bis sich die gegenüberliegenden Wände der Chordascheide nahezu berühren, während in sagittaler Richtung der ursprüngliche Chordadurchmesser sich wenig ändert, wie an Querschnitten leicht zu sehen ist (Fig. 5). Insbesondere bei der Blindschleiche gehört die Chordaeinschnürung fast nur dem Gelenkkopfe an, sie liegt also grösstentheils im caudalen Wirbeltheile (Fig. 4). Im Bereiche der vorderen Gelenkfläche des Wirbelkörpers erscheint die Chorda nur durch einen schmalen Wulst des Gelenksknorpels eingeschnürt (Fig. 4 pf.) und knapp unter der Gelenkpfanne erweitert sich die Chorda sofort zum Maximum ihres Durchmessers (Fig. 4, cha). Das Alles ist aber erst bei jungen Blindschleichen von etwa 9—10 Centimeter Länge deutlich zu sehen; bei einem circa 6 Centimeter langen Embryo, bei welchem zwar bereits die perichondrale Ossification begonnen hat, aber endochondral noch keine Knochenbildung im Wirbelkörper zu bemerken ist, zeigt die Chorda noch überall einen kreisrunden Querschnitt und keine merklichen Einschnürungen. Es ist nach diesen Befunden gar nicht daran zu denken, die primitiven Chordaeinschnürungen mit den bleibenden in eine Beziehung zu bringen.

[1] L. c.

Während ich im Vorhergehenden meine Ansichten über Wirbelentwicklung nicht so sehr gegen sachliche Einwendungen zu vertheidigen, als schwer begreiflichen Missverständnissen gegenüber zu erklären hatte — es hätte nur noch gefehlt, dass Corning gefunden hätte, nach meiner Darstellung müssten die Ganglien intravertebral liegen — muss ich im Folgenden mich mit einer Arbeit auseinandersetzen, in welcher ich über kein Missverständniss mich zu beklagen habe, die aber sachlich mit meinen Anschauungen in Widerspruch steht. Ich meine die Arbeit von J. Kollmann[1] über die Rumpfsegmente menschlicher Embryonen von 13 bis 35 Urwirbeln.

Kollmann verlässt seine ältere Ansicht, der zufolge er mit His eine Entstehung der gesammten Bindesubstanz, also auch der Wirbelsäule, von der Peripherie des Keimes her annahm, insoferne, als er jetzt die Wirbelsäule aus den Urwirbeln hervorgehen lässt. Er bestätigt die Existenz der von mir als Intervertebralspalte bezeichneten Bildung auch für den Menschen; betrachtet dieselbe aber als die Anlage einer Rinne, welche zur Aufnahme der Intercostalarterien, Nerven u. s. w. bestimmt sei und einem Myoseptum im Sinne Hatschek's entspreche. Schliesslich soll aus der Intervertebralspalte das Foramen intervertebrale hervorgehen.

Den von mir behaupteten Zusammenhang der Intervertebralspalte mit der Neugliederung der Wirbelsäule nimmt Kollmann nicht an und er stellt sich auf den Standpunkt, dass die alternirende Metamerie der Muskeln und Wirbel wesentlich auf einer Verschiebung der Bogen der Wirbel beruhe. Es gebe demgemäss keine Neugliederung der Wirbelsäule im Sinne Remak's, in dem jeder Urwirbel ein Myotom und einen Wirbel sammt Bogen etc. aus sich hervorgehen lasse. Kollmann beruft sich hiebei auf die Untersuchungen Froriep's.[2]

Bei diesen Darlegungen Kollmann's vermisse ich vor Allem einen genaueren Nachweis über das Schicksal der Intervertebralspalte im Bereiche des Wirbelkörpers. Dass die Spinalganglien und Nerven etc. in die Intervertebralspalte zu liegen

[1] Arch. f. Anat. u. Physiol., 1891.
[2] L. c.

kämen, muss ich mindestens bezweifeln. Die Ganglien liegen zwar schon primär knapp vor der Spalte, die Gefässe und Nerven rücken secundär an dieselbe heran, aber so lange die Spalte sichtbar ist, sind alle diese Gebilde durch eine deutliche, wenn auch dünne Schicht von Mesodermzellen von derselben getrennt. Später verschwindet die Intervertebralspalte überhaupt vollständig, sowohl im Bereiche des Wirbelkörpers, als ausserhalb desselben. Das Foramen intervertebrale als solches kann daher auf keinen Fall der Rest der Intervertebralspalte sein, wenn ich auch gerne zugebe, dass wenigstens der caudale Rand des ersteren der letzteren topographisch nahezu entsprechen muss.

Auf das Entschiedenste muss ich aber in Abrede stellen, dass die Wirbelgliederung mit der Urwirbelgliederung zusammenfalle und dass daher je ein Sclerotom je einen Wirbel bilde. Diese Behauptung steht in einem unlösbaren Widerspruche mit der Thatsache, dass die Intervertebralspalte ursprünglich der Mitte des Urwirbels in cranio-caudaler Richtung entspricht; später aber im Bereiche der Wirbel im Intervertebralknorpel verschwindet. Ich halte es überhaupt für unmöglich, durch die Annahme von Verschiebungen im Bereiche der Wirbelbogen die alternirende Metamerie der streng segmentalen Muskeln und der Wirbel zu erklären, sobald man einmal zugibt, dass aus den Urwirbeln die Wirbel hervorgehen. Ich glaube dies am besten durch folgende Ausführungen klar zu machen.

Als Ausgangspunkt wähle ich ein Schema, wie es thatsächlich durch die Rumpf- und Schwanzsegmente einer Amphibienlarve repräsentirt ist. (Fig. 6). Wir haben hier eine ungegliederte, bindegewebige Chordascheide, welche sich in die, zwischen je zwei Myotomen liegenden Muskelsepten fortsetzt. Wenn nun angenommen wird, dass je ein Myotom und ein Sklerotom aus einem Urwirbel hervorgehen, so frägt es sich zunächst, was in diesem Falle das zum Myotom gehörige Sklerotom ist. Offenbar der ganze bindegewebige Apparat, der zu einem Myotome gehört, also: 1. das Stück Chordascheide, das zwischen zwei Muskelsepten liegt und das dem Muskel selbst angehörige Bindegewebe etc.; 2. — und das ist die Hauptsache — je die der Insertion der Muskeln entsprechende Fläche des Muskelseptums, also für jedes Myotom die caudale Fläche des

nächstvorhergehenden und die craniale Fläche des nächstfolgenden Septums.

Wollte man die Sklerotome anders abgrenzen, so käme man mit der Annahme in Widerspruch, dass Myotom und Sklerotom ursprünglich eine gemeinsame Anlage (Urwirbel) sind. Denn wollte man etwa zu jedem Myotom nur ein Muskelseptum, entweder das nächst vordere, oder das nächst hintere rechnen, so hätte man einen functionell unmöglichen Apparat. Es hätten dann die Muskeln eines Myotomes nur an einem Septum eine Befestigung an dem anderen aber nicht. Diese Schwierigkeit wird auch nicht durch die Annahme beseitigt, dass die Muskeln secundär an ihrer freien Seite festwachsen; denn entwicklungsgeschichtlich ist das doch nichts anderes, als dass auf die Fläche des dem Myotom nicht zugehörigen Septums sich nun eine Schicht Sklerotomgewebe anlagert, welche dem Myotom selbst angehört. Denn damit der Muskel eine Insertion findet, muss sein eigenes Bindegewebe sich mit dem Septum verbinden. Es ist also dann das Endergebniss wieder, dass jedes Septum ideal in zwei Lamellen zerfällt, zwischen welchen die Sklerotomgrenze liegt und der einzige Unterschied wäre der, dass bei der zweiten Annahme die beiden Septenhälften eine nicht ganz identische Entstehung und infolgedessen vielleicht eine ungleiche Beschaffenheit hätten, für welche Annahme indessen keine bestimmten Thatsachen sprechen.

Denken wir uns nun, dass aus den häutigen Septen starre Bogen und aus den häutigen Chordascheiden damit zusammenhängend Wirbelgliederungen hervorgehen, so ist damit sofort die Neugliederung der Wirbelsäule im Sinne Remak's gegeben. Denn jeder echte Wirbelbogen gehört mit seiner cranialen Seite dem nächstvorhergehenden, mit seiner caudalen Seite dem nächstfolgenden Sklerotome, beziehungsweise Urwirbel an, und dasselbe gilt natürlich für einen mit dem Bogen fest verbundenen Wirbelkörper, während die intervertebrale Strecke, welche die Bewegung gestattet, einem und demselben Myotom angehören muss, wenn ein functionell brauchbarer Apparat zu Stande kommen soll.[1] Diese ganze Auseinandersetzung ist aber nur

[1] Ähnliche Betrachtungen machte bereits Balfour: Handb. d. vergl. Embryologie, übers. v. Vetter, Jena, 1881, Bd. II, S. 492.

mit anderen Worten die Remak'sche Neugliederung, welche besagt, dass — nebst anderem — aus jedem Urwirbelkerne der Kopftheil eines Wirbels nebst Wirbelbogen, ein Zwischenwirbelband und der Schwanztheil des nächstvorhergehenden Wirbels sich entwickle.

Diesem von Remak wohldurchdachten Satze kann man, wie ich glaube, in keiner Weise beikommen, sobald man einmal zugibt, dass die Wirbel mit ihren Bogen aus den Urwirbeln stammen. Da hilft kein Schieben und Biegen der Bogen, denn es ist vollkommen gleichgiltig, in welcher Höhe die Dornfortsätze oder Querfortsätze etc. mit ihren Enden liegen. Ein dadurch erzieltes Zusammenfallen der Muskel- und Wirbelmetamerie wird immer nur ein scheinbares, nie ein wirkliches sein können.

Man wende gegen die gegebene Darstellung der Entstehung der Wirbelbogen nicht ein, dass thatsächlich nie ein knorpeliger Wirbelbogen aus einer cranialen und caudalen Hälfte zusammenwachse, wie etwa der Brustbeinknorpel aus zwei bilateralen Stücken. Denn es ist nicht zu bezweifeln, dass die cranio-caudale Verwachsung der Urwirbel (= Myotom + Sklerotom) phylogenetisch älter ist, als das Auftreten von knorpeligen Wirbelbogen, welche erst entstanden sein können, nachdem die Myosepten im Sinne Hatschek's schon vorhanden waren. Dass ich demgemäss auch der Ansicht Kollmann's, als entspräche die Intervertebralspalte dem Myoseptum Hatschek's mich absolut nicht anschliessen kann, ist selbstverständlich, da ja das Myoseptum aus der Verwachsung zweier Urwirbel und nicht aus der Spaltung eines Sklerotomes hervorgeht, wie die Intervertebralspalte.

So einleuchtend mir die vorhergehenden Betrachtungen zu sein scheinen, so lege ich doch viel mehr Gewicht auf die thatsächliche Beobachtung, der zufolge jener Vorgang, welcher dem Remak'schen Neugliederungsschema entspricht, mit dem Auftreten und Wiederverschwinden der Intervertebralspalte im Bereiche des Intervertebralknorpels wirklich nachgewiesen werden kann, ebenso wie die theoretisch als nothwendig erscheinende Verwachsung der benachbarten Sklerotome in cranio-caudaler Richtung. Die Intervertebralspalte tritt ontogenetisch bei den Amnioten sehr früh auf und theilt die Urwirbelkerne nahezu

in zwei symmetrische Hälften. Indessen ist die ungleiche Bestimmung der beiden Hälften schon durch die Lage des Spinalganglions gegeben, welches im Bereiche des cranialen Theiles des Urwirbels, also vor der Intervertebralspalte gelegen ist. Die primären Blutgefässe, welche interprotovertebral in der Verwachsungsstelle der Urwirbel liegen, werden secundär nach hinten gegen die Ganglien verschoben, wobei sie jedoch nicht in die Intervertebralspalte gelangen. Dadurch wird vor der Spalte die Region der Zwischenwirbellöcher bestimmt, welche ursprünglich der vorderen Hälfte des Urwirbels, mithin der hinteren Hälfte des bleibenden Wirbels entspricht. Sehr schön sind diese primitiven Lagebeziehungen noch in dem bereits functionirenden Rumpfe und Schwanze junger Tritonlarven zu sehen, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, in welcher *gl* die ventralen Enden der Ganglien *gf* die an der Basis der Muskelsepten gelegenen metameren Gefässe bezeichnet.

Ob und wann bei den Anamniern die Intervertebralspalte sich zeigt, darüber habe ich keine Erfahrungen. Vielleicht ist ihr Auftreten an die Bedingung geknüpft, dass die Entwicklung eines gegliederten axialen Knorpelskeletes sofort nach den ersten Umwandlungen der Urwirbel einsetzt, eine Bedingung, die allgemein bei den Amnioten zutrifft. Es muss aber auch die Frage aufgeworfen werden, ob das Auftreten der Intervertebralspalte nicht mit der charakteristischen Eigenthümlichkeit der Wirbel höherer Thiere im Gegensatze zu den Wirbeln der Teleostier und Selachier, nämlich mit dem Auftreten des Intervertebralknorpels im Sinne Gegenbaur's,[1] zusammenfällt?

Bevor über das Verhalten der Anamnier, insbesondere der Selachier bezüglich der Intervertebralspalte Untersuchungen vorliegen, sind Speculationen über die phylogenetische Bedeutung dieser Bildung wohl als verfrüht zu betrachten.

Schliesslich möchte ich die wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeit in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1. Die knorpeligen Wirbelkörper der Schlangen und wohl aller Amnioten entwickeln sich früher als die knorpeligen Bogen.

[1] L. c. p. 64.

2. Die sogenannten »primitiven Wirbelbogen« der Amnioten sind embryonale Anlagen, die mit keinem bestimmten Skeletstücke in directe Beziehung gebracht werden können. Es sind segmentale Bildungen, welche eine Vielheit nicht näher bestimmbarer, zum septalen Skelete gehöriger Anlagen enthalten und es ist daher besser, dieselben als Vertebralstreifen zu bezeichnen.

Die Urwirbelspalte Corning's ist identisch mit dessen Intervertebralspalte und beide zusammen entsprechen der Intervertebralspalte, wie sie von mir beschrieben wurde. Die Intervertebralspalte ist aber nicht identisch mit der Gelenkhöhle.

4. Die von Corning bei Blindschleichen beschriebenen primitiven Chordaeinschnürungen haben keine bleibende Bedeutung und verschwinden später. Die bleibenden Chordaeinschnürungen der Schlangen und Blindschleichen entwickeln sich erst spät mit Beginn der Wirbelverknöcherung und im Zusammenhange mit der Ausbildung von Gelenkkopf und Pfanne.

5. Die Gelenkhöhle tritt ebenfalls erst um diese Zeit auf, nachdem vorher längst die Intervertebralspalte im Bereiche des Intervertebralknorpels verschwunden ist.

6. Die Intervertebralspalte verschwindet auch ausserhalb der Wirbelkörper vollständig; das Foramen intervertebrale kann daher nicht aus ihr hervorgehen, obwohl dasselbe der Lage nach in ihr Bereich fällt.

7. Die Intervertebralspalte liegt nicht in einem Myoseptum, da letzteres der Grenze zweier Urwirbel, erstere aber der cranio-caudalen Mitte eines Urwirbels entspricht.

---

## Tafelerklärung.

Die Figuren 1, 2, 3, 4 und 6 sind sämmtlich so orientirt, dass das Kopfende der Wirbelsäule nach oben gerichtet ist.

Die Figuren 1, 2, 3 und 6 sind bei 70facher, die Figuren 4 und 5 bei 42facher Vergrösserung gezeichnet.

Fig. 1. Frontalschnitt in der Höhe der Chorda durch den Rumpf eines Embryo von *Tropidonotus natrix* im Beginne der Verknorpelung der Wirbelsäule.

*ch* Chorda dorsalis mit undeutlichen intervertebralen Einschnürungen, *WK* Anlage des Wirbelkörpers, *Is* Intervertebralspalte, *V* Vertebralstreifen, *gf* Interprotovertebrale Blutgefässe, *N* Spinalnerven, *M* Muskeln.

Fig. 2. Schnitt aus derselben Serie wie Fig. 1, aber etwas mehr dorsalwärts. Vorn sind die Rückenmarkshäute angeschnitten, deren Blutgefässe mit *gf'* bezeichnet sind, zur Seite die Spinalganglien *gl*. Hinten ist die Chorda *ch* noch angeschnitten, am grössten Theil des Schnittes schimmert die Chorda durch. Buchstabenbezeichnung im Übrigen wie in Fig. 1.

Fig. 3. Frontalschnitt in der Höhe der Chorda durch den Rumpf eines älteren Embryo von *Tropidonotus natrix* mit bereits verknorpelter Wirbelsäule. *Ch* Chorda mit unregelmässigen seichten Einschnürungen. *WK* Wirbelkörper, in der Mitte mit grosszelligem Knorpel, der nach rückwärts in den dichtzelligen Intervertebralknorpel übergeht, in dessen Mitte bereits der Contour des Gelenkkopfes angedeutet ist. Die Intervertebralspalte ist verschwunden, die Gelenkhöhle aber noch nicht vorhanden. *Gl* Ganglion intervertebrale, *Q* Querfortsatz, *R* Rippe, *gf* Blutgefässe, *M* Muskeln.

Fig. 4. Frontalschnitt in der Höhe der Chorda durch den Rumpf einer 9·5 Centimeter langen Blindschleiche. *K* Knochen des Wirbelkörpers, *Mr* Markraum, *Gk* Knorpel des Gelenkkopfes, *S* Anlage der Gelenkhöhle, *Pf* Kleinzelliger Knorpel der Gelenkpfanne, *cha* Chordaanschwellung, *Che* Chordaeinschnürung, *chs* cuticulare Chordascheide, *Q* Querfortsatz, *R* Rippe, *M* Muskeln, *N* Nerven, *gf* Blutgefässe.

Fig. 5. Querschnitt durch die Intervertebralregion zweier Rumpfwirbel von einem Embryo von *Coronella laevis*, an dessen Wirbelsäule bereits die Ossification begonnen hat. Schnitt nicht genau symmetrisch; auf der linken Seite der Zeichnung ist das Intervertebralganglion getroffen.

*ch* Chordaeinschnürung im Bereiche des Gelenkkopfes des vorderen Wirbels, *Q* Querfortsatz, *R* Rippe, *Z* Gelenkfortsatz des hinteren Wirbels, *Z'* Gelenkfortsatz des vorderen Wirbels. (Zwischen *Z* und *Z'* die spaltförmige Gelenkhöhle). *K* Perichondraler Knochen, *Rm* Rückenmark. (Die Gelenkhöhle am Wirbelkörper schon angelegt, doch am Querschnitte nicht sichtbar.)

Fig. 6. Frontalschnitt durch die hintere Rumpfregion einer 10 *mm* langen Larve von *Triton cristatus* ohne Extremitäten.

*ch* Chorda, *chs* Cuticula chordae, *ach* äussere Chordascheide in die Myosepten *(Ms)* sich fortsetzend, *Mt* Myotom, *Gl* Ganglion spinale, *gf* Arteria interprotovertebralis, *E* Hautepithel.

V. v. Ebner: Wirbel und Urwirbel.

F. Meixner del. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

## XI. SITZUNG VOM 5. MAI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—II (Jänner und Februar 1892) des 101. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte, ferner das Heft III (März 1892) des 12. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen und graphischen Darstellungen über die Eisbildung auf der Donau während des Winters 1891/92 in den Pegelstationen Aschach, Linz und Grein.

Das k. und k. Reichs-Kriegs-Ministerium (Marine-Section) übersendet den von Herrn k. und k. Fregatten-Capitän Wilhelm Mörth als Commandant S. M. Schiffes »Pola« vorgelegten Bericht über die Ausrüstung dieses Schiffes für Tiefsee-Untersuchungen.

Das w. M. Herr Oberbergrath E. v. Mojsisovics übersendet eine vorläufige Mittheilung: »Über die Cephalopoden-Faunen der Himalaya-Trias«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet eine in seinem Laboratorium von den Herren Privatdocent Dr. H. Paschkis und Dr. Fritz Obermayer ausgeführte Arbeit unter dem Titel: »Pharmakologische Untersuchungen über Ketone und Acetoxime«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung des Supplenten A. J. Gmeiner am k. k. Staatsgymnasium in Graz, betitelt: »Das allgemeine bicubische Reciprocitätsgesetz«.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung: »Über die Multiplicatoren eines Systems linearer, homogener Differentialgleichungen«. (I.)

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über das Vorkommen und die Bildung von Natriumsulfat in den Kalibergwerken von Kalusz«.
2. »Über pyridinartige Basen im Erdöl«, die vorgenannten beiden Arbeiten von R. Zaloziecki, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg.
3. »Über die bei einer Gattung centrischer Rückungsflächen der vierten Ordnung auftretende Reciprocität«, von Prof. A. Sucharda an der k. k. Staats-Oberrealschule in Prag.
4. »Über eine neue Jodverbindung des Bleies«, von Prof. Max Gröger an der k. k. Staatsgewerbeschule in Brünn.
5. »Zur Theorie der Harnsäurebildung im Säugethierorganismus«, von Prof. Dr. J. Horbaczewski an der k. k. böhmischen Universität in Prag.
6. »Über Drehstrommotoren«, von Dr. G. Schilling in Czernowitz.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Prof. Nicolaus Fialkowski in Wien vor, mit der Aufschrift: »Erste mathematisch richtige Lösung des Delischen Problems«.

Ferner übersendet Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz, derzeit in Wien, ein versiegeltes Schreiben zur Aufbewahrung, welches die Aufschrift führt: »Mein Verfahren zur Behandlung der Carcinome«.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: »Weitere Untersuchungen über die tägliche Oscillation des Barometers«.



Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, betitelt: »Der Fundamentalsatz der Algebra«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. H. Meynert in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Neue Studien über die Associations-Bündel des Hirnmantels«.

Herr Professor Dr. Franz Toula in Wien berichtet über zwei neue Säugethierfundorte auf der Balkanhalbinsel.

Herr Prof. Dr. Franz Toula überreicht eine Abhandlung über die Ergebnisse seiner letzten mit Subvention von Seite des hohen Ministeriums für Cultus und Unterricht im Frühjahre 1890 (vom 28. Mai—2. Juli) ausgeführten geologischen Untersuchungen im östlichen Balkan und in anderen Theilen von Bulgarien und Ostrumelien.

Herr Prof. Dr. E. Freih. v. Haerdtl in Innsbruck überreicht eine Abhandlung betitelt: »Über zwei langperiodische Störungsglieder des Mondes, verursacht durch die Anziehung des Planeten Venus«.

---

# Über den Einfluss heisser Bäder auf die Stickstoff- und Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen

von

**Emanuel Formanek.**

Aus dem Laboratorium des Prof. J. Horbaczewski an der k. k. böhm. Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. April 1892.)

Obzwar diese Frage schon wiederholt Gegenstand experimenteller Prüfung war, so konnte dieselbe noch immer nicht als gelöst betrachtet werden, da verschiedene Autoren zu Resultaten gelangten, die einander mehr oder weniger widersprechen.

Bartels [1] war der Erste, der bei Versuchen am Menschen nach heissen Dampfbädern eine Vermehrung der Harnstoffausscheidung constatirte.

Ähnliche Resultate erhielt auch Naunyn [2] an einem Hunde, dessen Körpertemperatur durch ein dreistündiges Bad um etwa 4° C. gesteigert war, bei dem am Badetage die Harnstoffausscheidung bedeutend stieg.

G. Schleich,[3] der sechs Versuche theilweise an sich selbst, theilweise an Kranken der Tübinger Klinik ausführte, fand auch eine constante Vermehrung der Harnstoffausfuhr nach künstlicher Steigerung der Körpertemperatur durch warme Bäder von einstündiger Dauer. Ebenso fanden auch Frey und

---

[1] Greifswalder, medic. Beitr. 1864. 3.

[2] Berl. Klin. Wochenschr. 1869, Nr. 4. Arch. für Anat. und Physiol. 1870

[3] Arch. für experim. Pathol. und Pharm. 4. 82—106.

Heiligenthal[1] bei an Menschen angestellten Versuchen nach der Einwirkung heisser Luft- und Dampfbäder eine bedeutende Erhöhung der Harnstoffausscheidung an den dem Badetage nächstfolgenden 2—3 Tagen, während am Badetage selbst eine Verminderung derselben gefunden wurde.

Diese Forscher berücksichtigten auch die Harnsäureausscheidung und constatirten eine mit der Harnstoffvermehrung einhergehende bedeutende Steigerung der Harnsäureausfuhr.

Der Einfluss russischer Bäder auf den Stickstoffumsatz wurde von Kostjurin[2] und Godlewskij[2] untersucht und es wurde von denselben in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Untersuchungen eine Vermehrung der Harnstoffausscheidung nach russischen Bädern gefunden.

Diesen, im Wesentlichen übereinstimmenden Resultaten gegenüber stehen aber andere entgegengesetzte Angaben.

So konnte Kaupp[3] bei Einwirkung höherer Lufttemperatur keine Vermehrung der Harnstoffausscheidung constatiren, und Senator[4] beobachtete dasselbe bei einem Tetanischen, dessen Körpertemperatur auf 41° C. stieg.

Abgesehen von diesen älteren Beobachtungen, sind in neuerer Zeit die Untersuchungen von C. F. A. Koch,[5] P. Simanowsky[6] und N. Makowiecki[7] erschienen, aus denen auch hervorgeht, dass die Steigerung der Körpertemperatur die Stickstoffausscheidung entweder gar nicht beeinflusst, oder sogar vermindert.

Koch experimentirte an sich selbst und fand nach einem Bade von einstündiger Dauer, wobei die Körpertemperatur bis auf 39·6° C. stieg, nicht nur keine Vermehrung, sondern eine

---

[1] Die Wirkung der heissen Luft- und Dampfbäder in Baden-Baden. 1881.

[2] Citirt bei Makowiecki (vergl. später).

[3] Arch. für physiol. Heilkunde. 1855 und 1856.

[4] Virchow, Arch. 48.

[5] Zeitschr. für Biol. 19. 447—468.

[6] Ebenda. 21. 1—24.

[7] Zur Frage der Einwirkung des russischen Schwitzbades auf den Stickstoffumsatz und die Fettassimilation, sowie auf die Assimilation der stickstoffhaltigen Substanzen der Nahrung. Inaung.-Diss. (russ.). St. Petersburg. 1888.

wenngleich unbedeutende Verminderung der Stickstoffausscheidung. Dasselbe Ergebniss hatte auch eine, an einem Kaninchen ausgeführte Versuchsreihe, in welcher die Körpertemperatur bis auf 44° C. durch Erwärmung im Thermostaten gesteigert wurde.

Simanowsky studirte diese Frage im Laboratorium von Voit an einer hungernden Hündin im Stadium der gleichmässigen, langsam abfallenden Stickstoffausscheidung, wobei die Temperatursteigerung durch warme Bäder von einstündiger Dauer erzielt wurde. Nach dem Bade wurde auch die Grösse der Kohlensäureausscheidung bestimmt. Das Ergebniss der Versuche wird dahin zusammengefasst, dass in Folge der durch mehrere Stunden hindurch vermittelst heisser Bäder erhöhten Temperatur sich die Menge der stickstofffreien Producte des Stoffwechsels nicht steigert, und dass die Menge der stickstoffhaltigen Producte entweder normal bleibt, oder sich nur in ganz geringem Masse vermehrt.

Makowiecki stellte fünf Versuche an Menschen an. Die aus Brot, Fleisch, Milch, Bouillon, Butter, Thee, Zucker und Kyselj (Moosbeerensaft mit Zucker und Milch) bestehende Nahrung wurde auf N und Fett geprüft, und im Harne wurde neben dem festen Rückstand der Gesammtstickstoff (nach Kjeldahl) und Harnstoff (nach Borodin) bestimmt. In den Fäces wurde auch der feste Rückstand, sowie der Stickstoff ermittelt, als auch die Fettsäuren bestimmt. Jeder Versuch zerfällt in drei Perioden: 1. Normalperiode von 5 Tagen; 2. Badeperiode von 5 Tagen, und 3. die Periode nach dem Bade von 2 Tagen. Die durch Bäder in der Badeperiode bei den Versuchsmännern erzielte Steigerung der Körpertemperatur war nicht bedeutend. In der Normalperiode schwankte die Körpertemperatur derselben zwischen 36·4 und 37·8° und stieg während des Bades meistens nur auf 38·2—38·5°, nur dreimal wurde eine Steigerung bis zu 39° beobachtet.

Das Verhalten der Stickstoffausscheidung erhellt aus den im Nachfolgenden mitgetheilten Mittelzahlen:



| Versuchs-Nummer | Normal-Periode Stickstoff- | | Bade-Periode Stickstoff- | | Periode n. d. Bädern Stickstoff- | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Einfuhr | Ausfuhr | Einfuhr | Ausfuhr | Einfuhr | Ausfuhr |
| I. | 20·5 | 20·5 | 20·5 | 17 4 | 21·6 | 18·5 |
| II. | 20·0 | 20·7 | 20·1 | 19 3 | 21·0 | 20·7 |
| III. | 18 3 | 17·2 | 17·3 | 15·1 | 14·8 | 18·3 |
| IV. | 20·5 | 21·1 | 20 0 | 20·7 | 16·6 | 19·7 |
| V. | 19·5 | 18 0 | 18·6 | 17·1 | 15·9 | 18·2 |

Aus diesen Versuchen wird geschlossen, dass der N-Umsatz herabgesetzt wird. Ausserdem findet Verfasser, dass die Assimilation der stickstoffhaltigen Nahrungsbestandtheile auch herabgesetzt, die Assimilation der Fette dagegen gesteigert wird.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass die einzelnen Angaben über die Wirkung heisser Bäder, beziehungsweise der Körpertemperatursteigerung auf den Stickstoffumsatz sehr bedeutend divergiren. Aus diesem Grunde wurde beschlossen, diesbezüglich neue Versuche, und zwar am Menschen durchzuführen, um so auf den Grund dieser merkwürdigen Meinungsdifferenzen zu kommen. Während die weiter unten mitgetheilten Versuche bereits im Gange waren, erhielt ich noch von der neuesten Arbeit von Paul Richter [1] Kenntniss, in welcher unter Anderem auch über diesbezüglich angestellte Versuche berichtet wird. Die am Kaninchen ausgeführten Versuche ergaben kein entscheidendes Resultat, dagegen betrachtet Verfasser die Versuche an einer Hündin für entscheidend. Das mit 200 *g* Fleisch und 30 g Fett ernährte Versuchsthier, welches eine gleichmässige Stickstoffausscheidung hatte, wurde in einem Thermostaten auf 24 Stunden gebracht. In der ersten Versuchsreihe stieg die Körpertemperatur des Thieres von 36·5 bis zu 39·9°, in der zweiten von 37·8 bis zu 41·4°. Die Bestimmung des Harnstickstoffes (nach Kjeldahl-Wilfart) ergab an den Überhitzungstagen selbst keine auffallende, an den nächstfolgenden zwei Tagen aber eine sehr bedeutende

[1] Virchow, Arch. 123. 118—165.

Alle Stickstoffbestimmungen wurden nach der volumetrischen Methode nach Ludwig[1] mit der Modification von Horbaczewski[2] ausgeführt. Dasselbe gilt auch von den Bestimmungen des Stickstoffes im Harne und den Fäces, und zwar in allen Versuchen.

Die Lebensweise während der Versuchszeit war eine äusserst gleichmässige. Es wurde die gewöhnliche Laboratoriumsarbeit verrichtet und Abends 1 Stunde spazieren gegangen. Die Nahrungsaufnahme wurde auf 3 Mahlzeiten, um 7 Uhr Früh, 12 Uhr Mittags und 7 Uhr Abends, vertheilt. Die Kost wurde sehr gut vertragen. Verdauungsstörungen kamen nicht vor. Der Harn wurde von 7 Uhr Früh des einen bis 7 Uhr Früh des nächsten Tages gesammelt und in demselben der Gesammtstickstoff, sowie die Harnsäure (nach Salkowski-Ludwig) bestimmt. Die Fäces, die jeden Tag regelmässig entleert wurden, wurden gesammelt und in einer mehrtägigen Partie derselben der Stickstoff bestimmt, worauf der Stickstoffgehalt auf die betreffende Periode vertheilt wurde. Vor dem Beginne des Versuches wurde die oben genannte Nahrung durch 4 Tage genossen, dann folgte die achttägige Normalperiode. Am 9. Tage wurde ein heisses Luftbad von 65° R. in der Dauer von 20 Minuten, dann ein Dampfbad von 41° R. von 15 Minuten Dauer, und schliesslich ein Douchebad mit lauwarmem Wasser genommen. Dem Badetage folgten noch drei weitere Normaltage. In der nachfolgenden Tabelle sind die für die Stickstoff- und Harnsäure-Ausscheidung erhaltenen Werthe zusammengestellt.

---

[1] Wiener medic. Jahrb. 1880. 4.

[2] Ebenda. 1886.

| Versuchstag | Körpergewicht in Kilogramm | Stickstoff-Einfuhr | Menge des Harnes in Cubikcentimetern | Reaction | Stickstoff im Harne | Stickstoff der Fäces | Gesammt-Stickstoff | Menge der Harnsäure | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 70 950 | 22·14 | 1870 | sauer | 16·60 | 2·52 | 19·12 | 0·804 | |
| 2 | 70·690 | 22·14 | 1510 | » | 18·03 | 2 52 | 20·55 | 0 839 | |
| 3 | 70·700 | 22·14 | 1400 | » | 18·63 | 2·52 | 21·15 | 0·830 | |
| 4 | 70·900 | 22 14 | 1355 | » | 18 16 | 2·52 | 20·68 | 0·848 | |
| 5 | 70·930 | 22·14 | 1470 | » | 18·67 | 2·52 | 21 19 | 0·913 | |
| 6 | 70·870 | 22·14 | 1460 | » | 18·91 | 2·52 | 21·43 | 0·895 | |
| 7 | 70·900 | 22 14 | 1410 | neutral | 19·30 | 2·52 | 21·82 | 0·904 | |
| 8 | 70·900 | 22 14 | 1550 | » | 19·10 | 2·52 | 21·62 | 0·897 | |
| Mittel 1—8 | | 22·14 | | | 18·42 | 2·52 | 20 94 | 0·866 | |
| 9 | 71·200 | 22·14 | 1400 | sauer | 18·80 | 2·52 | 21·32 | 0·878 | Bad |
| 10 | 70·900 | 22 14 | 1460 | » | 18·91 | 2·52 | 21·43 | 0 896 | |
| 11 | 71·000 | 22·14 | 1410 | » | 18·52 | 2·52 | 21·04 | 0 882 | |
| 12 | 71·000 | 22·14 | 1520 | » | 19·20 | 2·52 | 21·72 | 0·854 | |
| Mittel 9—12 | | 22·14 | | | 18 88 | 2·52 | 21·39 | 0·877 | |

## II. Versuchsreihe.

Als Versuchsmann diente ein 23 Jahre alter Candidat der Medicin. Die Nahrung wurde in diesem Versuche dahin abgeändert, dass das Rindfleisch durch eine Wurst ersetzt wurde. Dieselbe wurde für den Versuch aus Schweine- und Rindfleisch und etwas Speck, unter Zusatz von Salz und dem gewöhnlichen Gewürze bereitet.

Die Wurstmasse wurde, um eine gleichmässige Mischung herbeizuführen, sechsmal durch eine Wurstmaschine getrieben und die Wurst für den ganzen Versuch auf einmal hergestellt, in verschiedenen Partien analysirt und in schliessenden Glasgefässen aufbewahrt. Die übrigen Nahrungsmittel waren wie im Versuche I.

Die tägliche Stickstoffaufnahme betrug in:

| | |
|---|---|
| 200 *g* Wurst | 6·88 *g* |
| 100 *g* Käse | 5·07 *g* |
| 100 *g* Reis | 0·92 *g* |
| 1 Laib Brot (144 *g* Mehl) | 2·40 *g* |
| 125 *g* Butter | 0·09 *g* |
| 1500 $cm^3$ Bier | 0·90 *g* |
| Zusammen | 16·26 *g* N. |

Einer viertägigen Vorperiode, in welcher die erwähnte Nahrung genossen wurde, folgte die achttägige Normalperiode, in welcher das Verhalten der N- und Harnsäure-Ausscheidung ermittelt wurde. Am 9. Versuchstage wurde ein heisses Luftbad von 65° R. in der Dauer von 20 Minuten, welchem eine Abwaschung mit 28° R. warmem Wasser folgte, dann ein heisses Dampfbad von 46° R. in der Dauer von 25 Minuten, welchem auch eine Abwaschung mit lauwarmem Wasser folgte, genommen. Am 10. Versuchstage wurde ein ganz gleiches Bad genommen. Diesen zwei Badetagen folgten wieder 8 Normaltage (11—18 Versuchstage).

Die Lebensweise des Versuchsmannes war eine äusserst gleichmässige, während des ganzen Versuches. Die Nahrungsaufnahme, Aufsammeln des Harnes und der Fäces geschah wie im vorigen Versuch. Nachfolgende Tabelle enthält die für die N- und Harnsäureausscheidung ermittelten Werthe.

| Versuchstag | Körpergewicht in Kilogramm | Stickstoff-Einfuhr | Menge des Harnes in Cubikcentimetern | Reaction | Stickstoff im Harne | Stickstoff in Fäces | Gesammt-Stickstoff | Menge der Harnsäure | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 76 100 | 16·26 | 1240 | sauer | 14·46 | 0 98 | 15 38 | 0·6453 | |
| 2 | 76 100 | 16 26 | 1450 | » | 14 59 | 0·98 | 15·37 | 0·6612 | |
| 3 | 76 000 | 16 26 | 1520 | » | 15 35 | 0·98 | 16·43 | 0·7478 | |
| 4 | 75·500 | 16·26 | 1710 | » | 14·94 | 0·98 | 15·92 | 0 7543 | |
| 5 | 76 000 | 16 26 | 1260 | neutral | 14·50 | 0 98 | 15 48 | 0 6605 | |

| Versuchstag | Körpergewicht in Kilogramm | Stickstoff-Einfuhr | Menge des Harnes in Cubikcentimetern | Reaction | Stickstoff im Harne | Stickstoff in Fäces | Gesammtstickstoff | Menge der Harnsäure | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 76·000 | 16·26 | 1730 | neutral | 14·56 | 0 98 | 15·48 | 0·6340 | |
| 7 | 76 000 | 16·26 | 1250 | sauer | 14·67 | 0 98 | 15·65 | 0·7580 | |
| 8 | 76·000 | 16·26 | 1500 | » | 14·90 | 0 98 | 15·88 | 0·6825 | |
| Mittel 1—8 | | 16 26 | | | 14·74 | 0·98 | 15·72 | 0·6928 | |
| 9 | 76 000 | 16 26 | 1215 | sauer | 13·60 | 0 958 | 14·55 | 0·7308 | Bad |
| 10 | 76·000 | 16·26 | 1670 | » | 16·99 | 0 958 | 17 94 | 1·1456 | Bad |
| Mittel 9—10 | | 16 26 | | | 15·29 | 0 958 | 16·25 | 0·9382 | |
| 11 | 76·000 | 16 26 | 1735 | sauer | 15·95 | 0·958 | 16 90 | 0·8627 | |
| 12 | 76·000 | 16·26 | 1262 | » | 14·60 | 0 958 | 15 45 | 0·6018 | |
| 13 | 76·000 | 16·26 | 1180 | » | 13·80 | 0 958 | 14 75 | 0·6100 | |
| 14 | 76·000 | 16 26 | 1540 | » | 14 40 | 0·958 | 15·35 | 0·7638 | |
| 15 | 76·000 | 16·26 | 1880 | » | 13·70 | neutral | 14·65 | 0·6730 | |
| 16 | 76·000 | 16·26 | 1750 | » | 14·40 | 0·958 | 15·35 | 0·7718 | |
| 17 | 76 200 | 16·26 | 1843 | » | 14 50 | 0·958 | 15 45 | 0 8662 | |
| 18 | 76·000 | 16·26 | 1875 | » | 14·00 | 0·958 | 14 95 | 0·8792 | |
| Mittel 11—18 | | 16·26 | | | 14·41 | 0 958 | 15·36 | 0·7534 | |

### III. Versuchsreihe.

Als Versuchsmann diente ein 22 Jahre alter Candidat der Medicin. Derselbe war ausserordentlich mager und erhielt während des Versuches eine Nahrung, die viel weniger Fett und Kohlenhydrate enthielt, als die bei früheren Versuchen verwendete Nahrung. Mit Rücksicht auf mehrere Angaben, dass bei Körpertemperatursteigerung die stickstofffreien Körperbestandtheile in grosser Menge zerfallen, war es möglich, dass in diesem Falle die Steigerung des Stickstoffumsatzes



markanter auftreten wird. Auch bei diesem Versuche wurde eine Wurst genossen, die jedoch nur aus ganz magerem Rind- und Schweinefleisch, in der beim vorigen Versuche angegebenen Weise, bereitet wurde. Die tägliche Käsemenge wurde auf 150 *g* erhöht, die Reismenge auf 50 *g* reducirt und die Butter wurde ganz weggelassen. Die übrigen Nahrungsmittel blieben wie in den vorigen Versuchen.

Die tägliche Stickstoffeinfuhr betrug in:

| | |
|---|---|
| 200 *g* Wurst . . . . . . . . | 7·04 *g* |
| 150 *g* Käse . . . . . . . . . | 7·26 *g* |
| 1 Laib Brot (aus 144 *g* Mehl) . | 2·41 *g* |
| 50 *g* Reis . . . . . . . . | 0·46 *g* |
| 1500 $cm^3$ Bier . . . . . . . . | 0·90 *g* |
| Zusammen . . . | 18·07 *g* N. |

Ähnlich, wie bei den früheren Versuchen, folgte auch bei diesem einer viertägigen Vorperiode eine neuntägige Normalperiode. Am 10. Versuchstage wurde ein Wannenbad von 49 Minuten Dauer genommen. Die Wassertemperatur betrug 40° C., die Körpertemperatur (in der Mundhöhle) stieg auf 39°, fiel aber nach 2 Stunden auf 37·2°. Am nächsten (11.) Versuchstage nahm Versuchsmann am Vor- und Nachmittage je ein Wannenbad. Dauer des Bades am Vormittage = 61 Minuten, Wassertemperatur = 40° C., Körpertemperatur 40·5° (in der Mundhöhle), nach 2 Stunden = 37·1°. Am Nachmittage: Dauer des Bades 41 Minuten, Wassertemperatur = 41° C., Körpertemperatur = 39·3°. Am nächsten Tage (dem 12. Versuchstage) wurden abermals zwei Wannenbäder genommen. Am Vormittag: Dauer des Bades 60 Minuten bei einer Wassertemperatur von 43° C., Körpertemperatur stieg bis 40·1°, zwei Stunden nach dem Bade = 37·2°. Am Nachmittage: Dauer des Bades = 60 Minuten, Körpertemperatur stieg auf 39·1°, zwei Stunden nach dem Bade = 37·3°. Diesen drei Badetagen folgten noch vier Normaltage (Versuchstage 13—16). Die nachfolgende Tabelle enthält die bei der Stickstoffbestimmung erhaltenen Werthe. Die für die Harnsäureausscheidung erhaltenen Zahlen sind nicht angegeben, weil die in diesem Falle für die Menge der

ausgeschiedenen Harnsäure gefundenen Werthe auch in der Normalperiode derart bedeutend variirten, dass denselben keine Bedeutung beigemessen werden konnte. Der Harn dieses Versuchsmannes, der keinen von den gewöhnlichen bekannten, abnormen Bestandtheilen enthielt, zeigte die bei normalen Harnen sonst nie zu beobachtende Eigenschaft, dass derselbe die ammoniakalische Silberlösung, mit welcher die Harnsäure ausgefällt wird, reducirte und Schwefelsilber auflöste, woraus eine Fehlerquelle für diese Bestimmungen der Harnsäure resultirte, die durch abermalige Lösung der durch Säure bereits abgeschiedenen Harnsäure nicht vollkommen eliminirt werden konnte, und die auch die stark variablen Werthe verschuldet haben mag.

| Versuchstage | Körpergewicht in Kilogramm | Stickstoff-Einfuhr | Menge des Harnes in Cubikcentimetern | Reaction | Stickstoff im Harne | Stickstoff in Fäces | Gesammt-Stickstoff | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 65·500 | 18·07 | 1630 | sauer | 14·82 | 1·61 | 16·43 | |
| 2 | 66·500 | 18·07 | 1840 | » | 14·91 | 1·61 | 16·52 | |
| 3 | 66·000 | 18·07 | 2350 | neutral | 15·40 | 1·61 | 17·01 | |
| 4 | 66·000 | 18·07 | 1660 | » | 16·20 | 1·61 | 17·81 | |
| 5 | 66·000 | 18·07 | 1850 | » | 16·22 | 1·61 | 17·83 | |
| 6 | 66·000 | 18·07 | 1500 | » | 15·30 | 1·61 | 16·91 | |
| 7 | 66·000 | 18·07 | 1743 | » | 15·60 | 1·61 | 17·28 | |
| 8 | 66·000 | 18·07 | 1610 | » | 15·70 | 1·61 | 17·31 | |
| 9 | 66·000 | 18·07 | 1866 | sauer | 16·30 | 1·61 | 17·91 | |
| Mittel 1—9 | | 18·07 | | | 15·60 | 1·61 | 17·21 | |
| 10 | 66·000 | 18·07 | 1470 | sauer | 16·20 | 1·61 | 17·81 | 1 Bad |
| 11 | 65·500 | 18·07 | 1420 | » | 16·30 | 1·61 | 17·91 | 2 Bäder |
| 12 | 65·500 | 18·07 | 1000 | neutral | 17·60 | 1·61 | 19·21 | 2 Bäder |
| Mittel 10–12 | | 18·07 | | | 16·70 | 1·61 | 18·31 | |
| 13 | 66·000 | 18·07 | 1046 | neutral | 19·00 | 1·61 | 20·61 | |
| 14 | 66·000 | 18·07 | 1730 | sauer | 18·66 | 1·61 | 20·27 | |
| 15 | 66·000 | 18·07 | 1570 | » | 16·10 | 1·61 | 17·71 | |
| 16 | 66·000 | 18·07 | 1840 | » | 15·60 | 1·61 | 17·21 | |
| Mittel 13–16 | | 18·07 | | | 17·34 | 1·61 | 18·95 | |

Die bei allen drei mitgetheilten Versuchen erhaltenen Resultate können dahin zusammengefasst werden, dass beim Menschen nach einem heissen Luft- und Dampfbade die Stickstoffausscheidung, beziehungsweise der Stickstoffumsatz nur in sehr geringem, kaum wahrnehmbarem Masse, nach zwei solchen, an zwei Tagen genommenen Bädern dagegen am zweiten Badetage schon merklich gesteigert wird, welche Steigerung auch noch an dem nächstfolgenden Tage bemerkbar ist.

Dieselbe Wirkung hatten auch mehrere kurz nach einander genommene heisse Wannenbäder.

Was die Harnsäureausscheidung anbelangt, so zeigte dieselbe ein gleiches Verhalten wie die Stickstoffausscheidung, d. i. beim gesteigerten Stickstoffumsatz wurde dieselbe in gesteigertem Masse ausgeschieden.

Diese Resultate stehen mit den diesbezüglichen, oben mitgetheilten Angaben früherer Autoren z. Th. in Übereinstimmung, z. Th. im Widerspruche. In mehreren neueren Arbeiten wurde versucht, die bestehenden Widersprüche auf diese Weise zu lösen, dass man behauptete: die Versuche, welche zu entgegengesetzten Resultaten führten, seien nicht beweisend, da die insbesondere bei älteren Versuchen angewandten Methoden der Stickstoff- und Harnstoffbestimmung nicht fehlerfrei waren, und da bei diesen Versuchen die Nahrungs-, beziehungsweise Stickstoffaufnahme nicht controlirt wurde, so dass während der Badeperiode eventuell mehr oder weniger Stickstoff, als in der Normalperiode eingeführt und daher auch ausgeschieden wurde. Es mag sein, dass diese Umstände an den erhaltenen Resultaten z. Th. Schuld tragen, es dürfte aber schwer fallen, diese Verhältnisse nur auf diese Weise zu erklären, da auch neuere Untersuchungen, die anscheinend correct durchgeführt wurden, denn doch entgegengesetzte Resultate lieferten. Es müssen daher wohl noch andere Momente im Spiele sein.

Von diesen kommt zunächst die Höhe und die Dauer der Körpertemperatursteigerung in Betracht. Ist die Körpertemperatur nur während kurzer Zeit und nicht bedeutend gesteigert, so macht sich der Einfluss dieser Steigerung kaum geltend; ist

dieselbe aber intensiver und länger andauernd, so trifft dieser Einfluss deutlich hervor. Auf diesen Umstand machte schon Richter (l. c.) aufmerksam, und unsere Versuche bestätigen diese Annahme. Versuch 1, wo nur ein Bad genommen wurde, war beinahe ganz negativ, während die zwei übrigen Versuche ein positives Resultat ergaben.

Ein warmes Bad veranlasst nur eine relativ unbedeutende Steigerung der Körpertemperatur, wie auch aus den Versuchen von Makowiecki hervorgeht, und der normale Zustand stellt sich sehr bald ein.

Es muss daher die Wirkung eines Bades, die für gewöhnlich unbedeutend ist und rasch vorübergeht, von der Wirkung einer andauernden Körpertemperatursteigerung strenge geschieden werden.

Ferner scheint es zweifellos, dass bei diesen Versuchen die Individualität eine grosse Rolle spielt. Derselbe Experimentator, Richter, konnte bei Kaninchen keine entscheidende, beim Hunde dagegen eine ganz zweifellose Steigerung des Stickstoffumsatzes bei derselben Versuchsanordnung durch Steigerung der Körpertemperatur hervorrufen. Es gibt daher wahrscheinlich Individuen mit einem mehr stabilen und einem mehr labilen Stickstoffgleichgewichte, und zwar nicht nur je nach der Species, sondern auch innerhalb einer und derselben.

Diese Umstände würden die jetzt bekannten Beobachtungen, dass das eine Mal keine, das andere Mal aber eine bedeutende Steigerung des Stickstoffumsatzes durch Bäder hervorgerufen wird, vollkommen zwangslos erklären.

Es bleiben aber noch zwei Beobachtungen übrig, die denn doch problematisch erscheinen, nämlich die Beobachtungen von Koch (l. c.) und Makowiecki (l. c.), dass nach Bädern sogar Herabsetzung des Stickstoffumsatzes platzgreifen kann. Koch constatirte allerdings nur eine so unbedeutende Minderausscheidung des Stickstoffes, dass ein sicherer Schluss auf die Verminderung des Stickstoffumsatzes nicht gezogen werden kann.

Die von Makowiecki erhaltenen Zahlen sind wenigstens z. Th. auch nicht entscheidend, so ist namentlich im Versuche

Nr. 4 (vergl. oben) eine solche Minderausscheidung des Stickstoffes gar nicht vorhanden.

Die Versuche Nr. 3 und 5 gestatten diesbezüglich auch keinen Schluss, da in der Badeperiode weniger Stickstoff eingeführt wurde als in der Normalperiode, und in Folge dessen musste auch die Stickstoffausscheidung heruntergehen.

Dagegen scheint der Versuch Nr. 1 für eine Herabsetzung des Stickstoffumsatzes zu sprechen, obzwar in der der Badeperiode nachfolgenden Normalperiode auch weniger Stickstoff ausgeschieden wurde, als in der ersten Normalperiode. Im Versuche Nr. 2 ist diese Herabsetzung auch nur wenig ausgesprochen. Für den Fall, dass eine Herabsetzung des Stickstoffumsatzes wirklich statt hat, dürfte die von Richter herangezogene Erklärung am wahrscheinlichsten sein, dass es sich um eine, in Folge der Körpertemperatursteigerung auftretende compensatorische Mindersetzung von Organeiweiss, die die Mehrzersetzung sogar übercompensirt, handelt.

Mit Rücksicht auf die Beobachtung von Prof. Horbaczewski,[1] der nach einem heissen Bade eine Vermehrung der weissen Blutkörperchen im Blute fand, wurde auch das Verhalten der Blutkörperchen unter dem Einflusse der Bäder in den ersten zwei Versuchen untersucht. Die Zählung wurde kurze Zeit vor dem Bade und gleich nach demselben nach Thoma-Zeiss vom Laboratoriumsassistenten Herrn Dr. Mrazek vorgenommen. In beiden Fällen ergab sich ein relatives, ziemlich bedeutendes Ansteigen der Leukocytenzahl nach dem Bade, wie aus Folgendem hervorgeht, wobei sich die Zahlen auf 1 *mm*³ Blut beziehen.

**Versuch I.**

| | | | Verhältniss der weissen zu den rothen: |
|---|---|---|---|
| Vor dem Bade: | rothe Blutkörperchen: | 5,037.500 | 1 : 1007 |
| | weisse » : | 5.000 | |
| Nach dem Bade: | rothe » : | 5,025.000 | 1 : 707 |
| | weisse » : | 7.100 | |

[1] Sitzungsber. der kais. Akademie in Wien, 1891, April.

**Versuch II.**

I. Bad.

| | | Verhältniss der weissen zu den rothen: |
|---|---|---|
| Vor dem Bade: rothe Blutkörperchen: | 4,325.000 | 1 : 931 |
| weisse » | 4.450 | |
| Nach dem Bade: rothe » : | 4,682.000 | 1 : 688 |
| weisse » : | 6.800 | |

II. Bad.

| | | |
|---|---|---|
| Vor dem Bade: rothe Blutkörperchen: | 4,380.000 | 1 : 706 |
| weisse » : | 6.200 | |
| Nach dem Bade: rothe » : | 4,472.600 | 1 : 585 |
| weisse » : | 7.650 | |

Das Verhältniss der weissen Blutkörperchen in den rothen steigt daher nach dem Bade, es handelt sich daher um einen relativen Mehrgehalt des Blutes an Leukocyten. Wieso diese Steigerung der Leukocytenzahl im Blute unter dem Einflusse der Bäder zu Stande kommt, ist vorläufig schwer zu entscheiden, allem Anscheine nach handelt es sich um eine Anhäufung derselben im Blute.

# Über Sarkolyse beim Menschen

(Vorläufige Mittheilung)

von

Dr. **Josef Schaffer,**

*Assistenten am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien.*

**(Vorgelegt in der Sitzung vom 12. Mai 1893.)**

Untersucht man die quergestreifte Musculatur menschlicher Embryonen zwischen der 10. bis 16. Woche an Schnitten oder Isolationspräparaten, so wird man in derselben auf eine Reihe eigenthümlicher Gebilde stossen, welche theils schon bekannt und vielfach beschrieben, im Ganzen aber noch nie in ihren richtigen, genetischen Zusammenhang gebracht worden sind. Derselbe wird an Isolationspräparaten viel schwerer erkannt, als an Schnitten, welche die Verhältnisse in situ, die einzelnen Formen, wie man sie auseinander entstanden annehmen muss, nebeneinander zeigen und kann daher bei dieser Untersuchung erstere Methode nur zur Controle dienen. Um die angeführte Zeit sind die Muskelfasern noch hohle Cylinder, deren Mantel von einer einfachen, meist aber schon doppelten Reihe von „Primitivfibrillen" gebildet wird, während die Achse des Cylinders von den ovalen, in gewissen Abständen längsgereihten Kernen und der zu diesen gehörigen, protoplasmatischen Masse ausgefüllt wird, aus welcher sich eben die contractilen Fäserchen heraus differenziren. Ein Sarkolemm ist um diese Zeit noch nicht vorhanden.

Während man also bei mittlerer Einstellung auf eine solche Faser in ziemlich weiten, zwischen 10—86 μ schwankenden Abständen die Achsenkerne und zu beiden Seiten derselben einen Zug quergestreifter Fibrillen wahrnimmt, erscheinen die Fasern am Querschnitt als zierliche Punktkreise oder

-Ringe, deren Mitte entweder der runde Querschnitt eines Kernes oder das Bildungsplasma einnimmt. Den Durchmesser dieser Ringe finde ich in der Nackenmusculatur eines 12—13 Wochen alten, in Müller'scher Flüssigkeit erhärteten Embryos im Mittel 10μ, in der Oberschenkelmusculatur 8μ betragen. Zwischen diesen typischen, embryonalen Fasern sieht man fast in allen untersuchten Muskeln, aber an einzelnen Stellen zahlreich, an anderen vereinzelt Gebilde, welche sich als mehr oder minder veränderte Fasern erweisen.

An der Musculatur des erwähnten Embryo kann man im Wesentlichen Folgendes beobachten: Im einfachsten Falle umhüllt der unveränderte Fibrillenmantel eine Säule nahe, bis zur gegenseitigen Berührung aneinander gerückter Achsenkerne. Dieser Befund ist ein seltener. Meistens zeigt sich der Fibrillenmantel verändert, und zwar in der Weise, dass er in verschiedener Ausdehnung verdickte Querscheiben zeigt, die durch stärkeres Lichtbrechungsvermögen auffallen, den sonst geradlinigen Contour der Faser perlschnurartig vorwölben und der Faser ein körniges Aussehen verleihen. Diese Verdickungen können an derselben Primitivfibrille sehr nahe aneinander rücken und endlich zu einem längeren, stäbchenförmigen Knoten zusammenfliessen. Aber auch die Verdickungsknoten benachbarter Fibrillen können theilweise oder die ganze Peripherie umfassend verschmelzen, so dass der ganze Fibrillenmantel an solchen Stellen an Durchmesser zunimmt und es in der Längsansicht den Anschein hat, als wären in den Fasermantel stark glänzende Knoten von cubischer, prismatischer oder ovaler Gestalt oder wulstförmige Ringe eingelagert. Am Querschnitt erscheinen die Fasern an solchen Stellen bedeutend verdickt, bis zu einem Durchmesser von 20—25μ, am ungefärbten Präparate in schwach lichtbrechendem Medium stark glänzend und an Stelle der zierlichen Punktirung ist eine massige, dicht aneinander gerückte Felderung getreten. Der Länge nach werden diese Knoten und Ringe stets durch unveränderte Fibrillenabschnitte verbunden, die oft allerdings auf zarte Querdurchgänge reducirt erscheinen.

Schon in diesen Stadien kann die Faser an einer solchen Verdichtungsstelle ihre Continuität mit der unveränderten

Faser wenigstens an einem Ende aufgeben und wir sehen dann eine unveränderte Faser mit einem solchen eigenthümlich umgestalteten Ende, das stets noch durch eine Kernsäule ausgezeichnet ist, mitten im Muskel frei aufhören. Am häufigsten finden sich solche Abschnitte an den Ansatzenden der Fasern.

An anderen Fasern sind die Verdichtungsknoten oder die Verdichtungsringe der Länge nach miteinander verschmolzen und machen solche Stellen in ersterem Falle den Eindruck, als sei die Faser in dicke, homogenisirte Muskelsäulchen zerspalten, während sie in letzterem Falle als dicke, längsstreifige, spindelförmige Umhüllung der Achsenkerne erscheint, die an Eosin-Hämatoxylin-Präparaten durch eine intensivere Eosinfärbung auffällt. In einzelnen dieser spindelförmigen Verdickungen, welche an einem ihrer Enden meist noch isolirte Verdichtungsknoten zeigen, sind die Kerne durch stärkere Färbbarkeit und Querstellung auffallend. Neben der Längsstreifung können solche Achsenkernspindeln noch eine Querstreifung zeigen, welche aber mit der normalen Querstreifung nur insoferne zusammenhängt, als sie die Grenzen der aneinander gerückten Verdichtungsringe andeutet. Das Querschnittsbild solcher Stellen ist bereits oben besprochen; bei fortschreitender Homogenisirung des Fibrillenmantels verschwindet auch die Felderung desselben.

So veränderte Faserabschnitte können nun entsprechend den Grenzflächen der Verdichtungsringe in kernhaltige kürzere oder längere Bruchstücke zerfallen oder dieser Zerfall betrifft nur den verdichteten Fibrillenmantel, der sich in Form kurzer, rinnen- oder halbröhrenförmiger Bruchstücke von der kernhaltigen, protoplasmatischen Achse loslöst und welche als mannigfach gestaltete, zunächst stets scharfkantige Fragmente zwischen die Fasern zu liegen kommen.

Hier erleiden sie einen Einschmelzungsprocess, der sich durch Abrundung ihrer Kanten und Ränder und durch das Auftreten eines zarten, in Eosin sich rosafärbenden, protoplasmaartigen Hofes um dieselben kundgibt.

Solche Gebilde erscheinen dann als zellenartige, protoplasmatische Massen, welche im Innern noch stark in Eosin färbbare, grössere oder kleinere, mannigfach gestaltete Bruch-

stücke contractiler Substanz enthalten. Dass es sich nicht um wirkliche Zellen handelt, geht aus dem häufigen Mangel eines Kernes hervor. Öfter kann allerdings bei der Entstehung der Muskelbruchstücke ein Achsenkern am Rande haften bleiben oder es lagert sich ein Bindegewebskern an diese Gebilde an, in welchen Fällen das täuschende Bild einer kernhaltigen Zelle mit eingeschlossenen Muskelbruchstücken entsteht. Schliesslich ist es nicht undenkbar, dass auch echte Zellen, wandernde Leukocyten solche kleinste Fragmente der contractilen Substanz in ihren Protoplasmaleib aufnehmen.

Die morphologischen Producte dieses Faserzerfalles zeigen also verschiedene Formen, welche man nach dem Vorschlage S. Mayer's[1] passend als freie und eingeschlossene Sarkolyten bezeichnen kann. Letztere wären aber wieder zu unterscheiden, je nachdem die einschliessende Protoplasmamasse einen Kern enthält oder nicht.

Was nun die Constanz dieses Befundes anbelangt, so glaube ich für dieselbe eintreten zu können, nachdem ich die Beobachtungen an sieben anderen Embryonen aus der 10. bis 17. Woche wiederholt und auch bei Thierembryonen analoge Vorgänge gesehen habe.

Das kann ich allerdings nicht behaupten, dass bei der Resorption einer Faser stets der oben geschilderte Vorgang eingehalten wird; es scheinen da viele Modificationen möglich zu sein. Auch darf man nicht erwarten, in jedem Muskel alle beschriebenen Stadien der Sarkolyse vorzufinden, da dieselbe allem Anscheine nach eine gewisse Periodicität besitzt, die besonders auch dadurch gekennzeichnet ist, dass der Process in der beschriebenen Ausdehnung und Form mit dem vierten Monate sein Ende erreicht. Bei sechs älteren Embryonen (aus dem fünften und sechsten Monate) konnte ich nichts derartiges mehr beobachten. Es scheint dies mit dem Solidwerden der Muskelfasern, das ja auch bei verschiedenen Muskeln zu verschiedener Zeit eintritt, zusammenzuhängen. Dass sich aber auch später noch sarkolytische Vorgänge an den Muskel-

---

[1] Einige Bemerkungen zur Lehre von der Rückbildung quergestreifter Musculatur. — Zeitschrift für Heilkunde, Bd. VIII, 1887, S. 187.

fasern abspielen, ist durch zahlreiche Befunde erwiesen; nur werden dieselben durch die veränderte Form der Fasern einen etwas anderen Verlauf nehmen, obwohl die einleitenden Veränderungen, wie ich in einer späteren ausführlicheren Arbeit zu zeigen gedenke, dieselben sind, wie bei den frühembryonalen Fibrillenröhren.

Kehren wir zur Besprechung der letzteren zurück, so ist man oft-überrascht, in wie grosser Zahl diese sarkolytischen Fasern auftreten. Dieser Umstand gewinnt noch an Bedeutung, wenn man den Ort, an welchem diese rege Sarkolyse beobachtet wird, näher in's Auge fasst. Es sind dies nicht so sehr die mittleren Partien der Muskelfasern zwischen Ursprung und Ansatz, sondern gerade die letzteren Stellen; so sehe ich beim Ansatz der M. pectorales am Brustbein, an den Rippen und an der Clavicula beim dem Embryo von 12—13 Wochen fast sämmtliche Fasern sarkolytisch verändert.

Die nachfolgenden Bemerkungen über die Bedeutung dieses Vorkommens kann ich vorläufig nur als Vermuthungen, wenn auch manchmal als wohlbegründete Vermuthungen aussprechen. Es scheint, dass es sich hier bei raschem Wachsthum und dem dadurch bedingten Auseinanderrücken der Skelettheile um eine typische Loslösung des gleichsam provisorischen Muskelansatzes handelt, welche von einem erhöhten Längenwachsthum der Muskelfaser gefolgt ist. Was den letzteren Punkt anlangt, so erinnere ich daran, dass bei der oben beschriebenen Form der Sarkolyse vielfach nur der veränderte contractile Mantel der Resorption anheim fällt, während die Achsenkerne mit ihrem Bildungsprotoplasma mit dem unveränderten Theile der Faser in Zusammenhang bleiben kann. Durch dieselben ist einerseits der Weg einer neuen Fibrillenbildung vorgezeichnet, anderseits das Material für dieselbe geliefert. Durch Auseinanderrücken der eng gedrängten Kerne in der Längsrichtung der Faser und oberflächlicher Differenzirung von Fibrillen aus ihrem Protoplasma muss die alte Faser ein bedeutendes Längenwachsthum erfahren. Dieser Wachsthumsmodus würde auch die bekannte Verschiebung von Muskelansätzen an Skelettheilen leicht verständlich machen; anderseits ist die Bedeutung von terminalen Kern-

wucherungen für das Längenwachsthum der Muskelfasern von verschiedenen Seiten betont worden.

Die Berechtigung dieser Vorstellungen muss noch durch eine Reihe eingehender Untersuchungen geprüft werden; so viel scheint mir aber schon jetzt sicher, dass im wachsenden Muskel typischer Weise Einschmelzungs- und Neubildungsvorgänge Hand in Hand gehen,[1] welche auf die endliche Formgestaltung des Muskels einen ähnlichen Einfluss haben, wie die Resorption und Apposition bei Wachsthum und Formgestaltung der Knochen. Selbstverständlich muss die Sarkolyse nicht von einer Neubildung gefolgt sein, sondern sie kann dort, wo es nothwendig ist, auch zur einfachen Zerstörung von Muskelfasern führen. In dieser Hinsicht dürfte das Studium der Entwicklung rudimentärer Muskeln, die im Embryo angelegt werden, später aber verschwinden, von Interesse sein.

Die oben angeführten Thatsachen sollen in einer ausführlichen Abhandlung durch Abbildungen illustrirt und mit Berücksichtigung der Literatur demnächst ausgeführt werden.

---

[1] Ich hebe hier ausdrücklich hervor, dass schon S. Mayer, der zuerst nachdrücklich auf diese interessanten Transformationsprocesse in unversehrten Geweben aufmerksam gemacht hat, der Meinung zuneigte, »dass auch im Muskel Vorgänge sich abspielen, durch welche innerhalb der Grenzen der Norm vereinzelt Muskelfasern in ihrer normalen Form und Zusammensetzung zeitweilig eingeschmolzen werden, um dann in der Folge wieder einem Neubildungsprocesse anheim zu fallen.« (Biolog. Centralblatt, IV. Bd., Nr. 5, 1884, S. 135.)

# Pharmakologische Untersuchungen über Ketone und Acetoxime

von

Docent Dr. **Heinrich Paschkis** und Dr. **Fritz Obermayer.**

(Aus dem Laboratorium für medicinische Chemie der k. k. Universität in Wien.)

Seit mehr als 20 Jahren sind von zahlreichen Forschern mehr oder minder werthvolle Beiträge zur Kenntniss von einem anzunehmenden Zusammenhang zwischen chemischer Structur, beziehungsweise Constitution und physiologischer Wirkung einiger Körper geliefert worden.

Für diesen Zusammenhang erscheinen zunächst besonders wichtig die Verschiedenheiten in der Wirkung, welche sich durch Veränderung der Constitution eines Arzneikörpers ergeben. Ohne auf Vollständigkeit in der Aufzählung der in neuester Zeit recht zahlreich gewordenen Arbeiten Anspruch zu machen, wollen wir von den bisher untersuchten Körpern als für unsere vorliegenden Untersuchungen wichtig erwähnen jene, in deren Molekül ein oder mehrere Atome, beziehungsweise eine oder mehrere Atomgruppen substituirt worden sind.

So wurden in einem Alkaloidmolekül ein oder mehrere Atome H durch Alkoholradicale ersetzt (Crum Brown, Fraser, Buchheim und Schüler). In gewissen basischen Körpern (Piperinen und Tropeinen) wurde ein Atom H durch einen Säurerest ersetzt. In anderen Alkaloiden wurde eine HO-Gruppe entweder durch einen Säurerest oder durch eine andere Atomgruppe

ersetzt (Stolnikow). In aromatischen Körpern wurden ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen oder Alkoholradicale substituirt.

In allen diesen Fällen sah man, dass die Wirkung der neugebildeten Körper von den ursprünglichen Substanzen in anscheinend gesetzmässiger Art unterschieden war.

Es sind aber auch Beispiele von einzelnen (homologen) Reihen bekannt, bei denen eine Grundwirkung zugleich mit der Zunahme des Moleculargewichtes nicht qualitativ, aber quantitativ verändert wurde (einsäurige Alkohole, Pyridinreihe etc.).

Um vielleicht einigen Aufschluss über diesen Zusammenhang zu erhalten, untersuchten wir die Gruppe der Acetoxime, welche aus mehrfachen Gründen uns dafür geeignet erschien. Zunächst dachten wir daran, dass ebenso wie durch gewisse chemische Agentien aus diesen Körpern Hydroxylamin abgespalten wird, derselbe Process sich vielleicht allmählich im thierischen Organismus vollziehe. Es könnte also Hydroxylamin, welches schon in geringer Quantität eine bekannte, sehr energische Wirkung auf den Organismus übt, frei und wirksam werden.

Ferner war bei diesen Körpern als Isonitrosoderivaten der Methanreihe der Einfluss des Ersatzes eines Wasserstoffatomes durch die Oximidogruppe NOH zu studiren.

Schliesslich waren hiebei auch Körper einer homologen Reihe zu untersuchen.

Die Acetoxime gehen aus der Verbindung von Ketonen mit Hydroxylamin hervor. Sie sind als Isonitrosoderivate aufzufassen

$$(CH_3)_2CO + NH_2OH = (CH_3)_2CNOH + H_2O.$$

Zur Darstellung genügt es in der Regel, das in einem geeigneten Lösungsmittel gelöste Keton mit Hydroxylamin zu versetzen, welches aus dem salzsauren Salze durch Alkali in Freiheit gesetzt wurde. Die erhaltenen Acetoxime werden dann umkrystallisirt oder in anderer Weise gereinigt. Alkalische Reductionsmittel wirken auf dieselben nicht ein; von Säuren werden sie wieder in Hydroxylamin und Ketone zerlegt.

### Aceton $\frac{CH_3}{CH_3}>CO$.

Die Wirkung dieses Körpers ist von zahlreichen Forschern studirt. Bei den diesbezüglichen Versuchen wurde das Aceton zumeist zur Inhalation verwendet (Kruska, Tappeiner, Penzoldt), stomachal applicirt (Albertoni) und endlich subcutan verabreicht (Kussmaul, Penzoldt, de Gennes). An Fröschen, Kaninchen und Meerschweinchen wurde Narkose beobachtet, an Hunden wird Pulsbeschleunigung (von Kussmaul), Blutdrucksteigerung und Verminderung der Herzfrequenz (von Tappeiner) angegeben. Intravenöse Injectionen finden sich in der Literatur nicht verzeichnet. Unsere Versuche, welche wir allerdings nur im Hinblicke auf das sofort zu besprechende Acetoxim anstellten, ergaben, dass Dosen von 0·03—0·50 auf Frösche gar keine Wirkung hervorbringen. Bei einem Hunde bewirkten 2·1*g* intravenös applicirt keine Veränderung der Herzfrequenz, und unter Schwankungen eine kleine Steigerung des Blutdruckes.[1]

### Acetoxim $\frac{CH_3}{CH_3}>CNOH$.

Dieser Körper, auch Isonitrosopropan $(CH_3)_2CNOH$, wird dargestellt durch Mischen von Aceton mit wässeriger Hydroxylaminlösung,[2] die Flüssigkeit wird mit Äther geschüttelt; nach dem Verdunsten des abgezogenen Äthers verbleibt die Substanz in Form weisser, prismatischer Krystalle. Dieselben sind schon bei gewönlicher Temperatur sehr flüchtig, riechen nach Chloral und sind in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Acetoxim zerfällt beim Kochen mit concentrirter HCl in Aceton und Hydroxylamin, welche Zersetzung auch durch saure Reductionsmittel stattfindet; durch alkalische Reductionsmittel wird es nicht zersetzt.

Das Acetoxim brachte beim Frosche zu 0·06 Narkose hervor, welche in 5 Stunden wieder schwand. 0·03 Hydroxylamin

[1] Die Blutdrucksversuche haben wir mit gütiger Erlaubniss des Herrn Prof. Stricker in dessen Institute ausgeführt.

[2] V. Meyer, Janni. Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. XV, 1324.

bewirkten in 3 Minuten Narkose, in 10 Minuten den Tod von Fröschen; deren Blut chocoladebraun; Methämoglobinbildung. Eine concentrirte wässerige Lösung hatte, auf das freigelegte Herz eines Frosches aufgeträufelt, keine Wirkung. Ein Frosch in ein Becherglas gesetzt, auf dessen Boden sich 0·3 Acetoxim befanden, war in 24 Stunden vollkommen narkotisirt, in 48 Stunden todt.

Beim Meerschweinchen brachten 0·5 leichte Narkose mit lähmungsartiger Schwäche hervor, welche Erscheinungen aber schon am nächsten Tage verschwunden waren. Einem grossen weiblichen Meerschweinchen wurde 0·5 in $2 cm^3$ $H_2O$ gelöst subcutan injicirt. Nach 17 Minuten ist das Thier unsicher auf den Hinterbeinen und fällt beim Putzen auf die Seite; nach weiteren 13 Minuten liegt es an der Wand des Käfigs, schläft mit geschlossenen Augen, aufgescheucht zieht es die hinteren Extremitäten nach und taumelt. Auch in den nächsten 20 Minuten kann es sich nicht aufrecht erhalten und schwankt bei dem Versuche sich fortzubewegen. Nach weiteren 30 Minuten sitzt es ruhig, ist schwer zu bewegen, den Platz zu verlassen, schliesst die Augen und bleibt so ruhig bis 3 Stunden nach Beginn des Versuches. Am nächsten Tage ist das Thier wieder normal.

1 *g* der Substanz in $H_2O$ gelöst und subcutan injicirt, war bei einem Hunde von 3·3 *kg* vollständig wirkungslos; ebensowenig Wirkung zeigten 2 *g* stomachal applicirt. Auf den Blutdruck waren 1·5 *g* intravenös injicirt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, ohne Wirkung:

| $0^h 1'$ | B. D. 180 *mm* Hg | |
|---|---|---|
| 1·5′ | 180 | 1. Inj. (0·5 in 5 $H_2O$) |
| 2·5 | 190 | 2. » » |
| 3 | 172 | 3. » » |
| 4 | 162 | |
| 5 | 154 | |
| 6 | 150 | |
| 8·5 | 150 | |
| 12·5 | 150 | |

Der Puls schwankte während der Versuchsdauer von 156—168. In dem Blute der injicirten Thiere konnte spectroskopisch Methämoglobin nicht nachgewiesen werden.

### Diaethylketon $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CO$.

Dasselbe ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, etwa an Essigäther erinnerndem Geruche, Siedepunkt 101. Es ist in 24 Theilen $H_2O$ löslich. Über eine Wirkung dieser Substanz ist uns aus der Literatur nichts bekannt geworden.

Beim Frosch bewirken 0·05 in verdünntem Alkohol gelöst und subcutan injicirt nach 7 Minuten Narkose, Erlöschen des Cornealreflexes und nach 5 Stunden Tod.

0·8*g* einem Hunde (von 4*kg*) subcutan injicirt, erzeugen nur geringe Erscheinungen: häufiges Niesen und 26 Minuten nach der Injection deutlichen Geruch der Exhalationsluft nach Diäthylketon. In dem Verhalten des Hundes war mehrere Stunden nach der Injection nichts Auffallendes zu bemerken.

Bei der intravenösen Injection von 0·5 Diäthylketon zeigte sich ein sehr geringes Ansteigen des Blutdruckes.

Rattler (4*kg*).

| | | |
|---|---|---|
| $0^h 1'$ | B. D. 100 *mm* Hg Inj. 0·5 | |
| 4 | 112 | Exspir.-Luft riecht |

allmähliches Ansteigen bis

| | |
|---|---|
| 8′ | B. D. 160 *mm* Hg |
| 9 | 144 |
| 9·15 | 164 |
| 9·30 | 146 |
| 12 | 156 |

### Diaethylacetoxim $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CNOH$.

Dieser zuerst von Scholl [1] dargestellte Körper ist ein in Wasser unlösliches, farbloses Öl vom Siedepunkt 162—163.

[1] Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XXI, S. 509.

0·06 (entsprechend 0·05 Keton) in verdünntem Alkohol gelöst und einem Frosche subcutan injicirt, erzeugt nach 11′ leichte Narkose bei Erhaltung der Reflexerregbarkeit; das Thier erträgt die Rückenlage, nach weiteren 9′ ist die Narkose noch deutlicher, die Reaction sehr träge, Cornealreflex noch erhalten. 30′ nach Beginn des Versuches ist auch der Cornealreflex geschwunden, und nach weiteren $1^1/_2$ Stunden stirbt das Thier unter zunehmenden Lähmungserscheinungen.

Ein Meerschweinchen, welchem 0·5 Diäthylacetoxim subcutan injicirt worden waren, zeigt 4′ nach der Injection Benommenheit bei Erhaltung des Cornealreflexes und Seitenlage; Resp. 60; Puls arhythmisch; nach weiteren 9′ ist Resp. 52, ebenfalls arhythmisch; in weiteren 4′ Resp. 48, Cornealreflex erloschen; im weiteren Verlaufe werden Respiration und Puls immer langsamer, die erstere stark intermittirend und der Puls sehr arhythmisch. Die sensiblen Reflexe gering, immer mehr abnehmend. $1^h$ 20′ nach der Injection nach einigen schnappenden Athemzügen Herzschlag nicht mehr fühlbar: Exitus. Bei der Section ist das Herz schlaff, nicht contrahirt, in seinen Höhlen dunkles, flüssiges Blut, welches spectroskopisch kein Methämoglobin nachweisen lässt.

Eine subcutane Injection von 0·8 Diäthylacetoxim bei einem Hunde von 4 *kg* erzeugte nach 16′ unsicheren Gang, Schwanken, namentlich auf den Hinterbeinen, starke Aufregung, Niesen. Die Exhalationsluft riecht nach dem Oxim. Innerhalb der nächsten 14′ nimmt das Schwanken noch immer zu, nach weiteren 8′ lebhafter Bewegungstrieb. Das Thier läuft unablässig mit unsicherem, schwankendem Gange hin und her; der Herzschlag wegen ausserordentlicher Unruhe des Thieres nicht zählbar; das Thier ist sehr unruhig und zittert. Eine Stunde nach der Injection werden die geschilderten Erscheinungen geringer; der Hund frisst und säuft und ist nach kurzer Zeit vollkommen normal.

Der während der Versuchszeit entleerte Harn reducirt Fehling'sche Lösung weder in der Kälte, noch nachdem derselbe mit Lauge erwärmt wurde.

Intravenös applicirt bringt das Diäthylacetoxim Sinken des Blutdruckes hervor.

A. Hund 4*kg.*

B. D. = 152 Inj. 0·8.
$0^h$ 1·5′ 148
3·5 94
5·5 84
7·5 Absinken bis zur Abscisse. Herzlähmung. Im Blut kein Methaemoglobin. Deutlicher Geruch nach Oxim.

B. Hund. 5*kg.*

| | B. D. | Inj. |
|---|---|---|
| $0^h$ 1′ | 106 | 0·16 |
| 3 | 94 | » 0·08 |
| 4 | 86 | |
| 5 | 76 | |
| 5·5 | 74 | » 0·08 |
| 7 | 70 | » 0·08 |
| 7·5 | 64 | |
| 10 | 60 | |
| 11 | 54 | |
| 12 | 52 | |
| 16 | 50 | |

**Methylnonylketon** $\frac{CH_3}{C_9H_{19}}\!\!>\!CO$.

Bestandtheil des Öles von Ruta graveoleus, flüssig, von angenehmem Geruche, löst sich nicht in $H_2O$. Auch über diese Substanz liegen Versuche noch nicht vor.

Bei der subcutanen Verabreichung bringt dasselbe keine schweren Erscheinungen hervor; beim Hunde sind 0·5 und 1·0 vollkommen wirkungslos.

Beim Frosche tritt nur eine gewisse Trägheit und geringere Reaction gegen Reize ein, welche bei der Application von 0·016 nach zwei Tagen wieder verschwinden. 0·03 Methylnonylketon riefen dieselben Erscheinungen schon nach einer Stunde hervor; am nächsten Tage waren bei grosser Trägheit die Reflexe etwas abgeschwächt, der Cornealreflex aber noch erhalten. Die Trägheit dauerte vier Tage an. Bei der

intravenösen Injection bringt die Substanz eine vorübergehende starke Erniedrigung des Blutdruckes hervor.

Hund 5·2*kg*

| | | |
|---|---|---|
| 0h 1′ vor dem Versuch | B. D. 102 | |
| 4 | B. D. 112, | Inj. von 0·32 Keton |
| 5 | B. D. 60 | |
| 7 | B. D. 40 | |

darauf allmähliches Ansteigen bis
10′ 144. Die Exspirationsluft riecht nach dem Keton.

**Methylnonylacetoxim $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_9H_{19}}\!\!>\!CNOH$.**

Dieser Körper wurde von uns nach den Angaben Spiegler's[1] dargestellt. Die Substanz besteht aus wohlausgebildeten, nadelförmigen, in Wasser unlöslichen Prismen mit dem Schmelzpunkte 42°.

Zur subcutanen Injection verwendeten wir eine alkoholische Lösung, zur intravenösen Injection eine Emulsion mit Gummischleim. Die erstere brachte weder beim Hunde zu 0·5 der Substanz, noch beim Frosche zu 0·03 besondere Erscheinungen hervor; beim Hunde fehlten sie gänzlich, beim Frosche kam es nur zu vorübergehender, geringer Trägheit.

Auch intravenös applicirt scheint die Substanz kaum zu wirken.

Hund (5·2*kg*).

| | | |
|---|---|---|
| 0h 1′ | B. D. 166 1 Inj. | 0·7 im Ganzen injicirt. |
| 4 | B. D. 186 | |
| 5 | B. D. 164 2 Inj. | |
| 6 | B. D. 120 | |
| allmählich bis 84, mit einzelnen Arhythmien | | |
| 8′ | B. D. 140 3 Inj. | |

Es tritt also nur ein vorübergehendes, geringes Sinken des Blutdruckes ein.

---

[1] Monatshefte für Chemie. V. 242.

### Methylphenylketon (Acetophenon) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}\!\!>CO$

Diese als Hypnon seinerzeit zu therapeutischen Zwecken empfohlene Verbindung stellt grosse Krystallblätter mit dem Schmelzpunkte 20·5 C. dar.[1] Das als Hypnon im Handel befindliche Präparat ist ein nahezu farbloses Öl von eigenthümlichem Geruche.

Aus den Untersuchungen, welche 1885 und 1886 von Dujardin-Beaumetz und Bardet, dann von Laborde, von Mairet und Combemale, endlich von Grasset angestellt worden sind, ergibt sich, dass diese Substanz bei Thieren Betäubung, Trägheit, Coma und Tod hervorbringt. Bei der intravenösen Application tritt daneben Sinken des Blutdruckes und der Herzthätigkeit, Beschleunigung und Unregelmässigkeit der Athembewegung ein.

### Methylphenylacetoxim $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}\!\!>CNOH$.

Es bildet seidenglänzende Nädelchen, Schmelzpunkt 59°, welche in Alkohol und Äther löslich sind. Beim Frosche bewirkten 0·03*g* in 50%$_0$ Alkohol gelöst, erst nach $2^1/_2$ Stunden leichte Narkose und Fehlen der Reflexe, bei normalem Herzen; 0·05 bewirkten schon nach 6 Minuten Betäubung. und nach 19 Minuten Narkose mit vollständigem Erlöschen der Reflexe, ebenfalls ohne Beeinflussung des Herzens.

Die subcutane Injection von 0·6 der Substanz brachte beim Hunde keine Erscheinungen hervor; dieselbe Menge in Emulsion einem Hunde intravenös beigebracht, hatte auch keine nennenswerthe Änderung des Blutdruckes im Gefolge.

### Laurineencampher $C_{10}H_{16}O$.

Da derselbe ketonartigen Charakter hat und sich mit Hydroxylamin zu Campheroxim verbindet, wurde er gleichfalls in den Bereich dieser Untersuchungen gezogen.

Was die, aus den verschiedenen Arbeiten von Hoffmann, Husemann, Wiedemann u. A. wohlbekannten Wirkungen des Camphers betrifft, so waren für uns von Bedeutung die bei

[1] Beilstein III, S. 70.

Fröschen auftretende allgemeine Paralyse, bei welcher jedoch zu bemerken ist, dass bei diesen Thieren vor der Lähmung auf Reizung krampfhafte Streckung, jedoch keine allgemeine Convulsionen auftreten, und dass die Reflexe lange Zeit energisch ausgelöst werden. Bezüglich des Kreislaufes soll der Campher beim Frosch den Herzmuskel direct erregen; Wirkung auf das Herz ist bei Säugethieren nicht nachweisbar; über eine eventuell eintretende Blutdrucksteigerung sind die Angaben (welche sich zudem nur auf die Application des Mittels in den Magen beziehen) nicht übereinstimmend.

### Campheroxim, $C_{10}H_{16}NOH$.

Dieser Körper stellt lange, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 115, dar, welche in Alkohol, Äther, Alkalien und Säuren löslich sind. Der Geruch soll nach Nägeli[1] intensiv campherähnlich sein; wir fanden die Substanz nur wenig nach Campher, dagegen auch in sehr verdünnten Lösungen deutlich nach Lauch riechend. Beim Erwärmen mit HCl entsteht ein angenehmer Veilchengeruch. Die Angabe, dass das Campheroxim in Ätzalkalien löslich ist, ist dahin zu verstehen, dass der Körper nur im Überschuss der Lauge gelöst bleibt, so dass also derartige Lösungen, weder für die subcutane, noch für die intravenöse Application verwendbar sind. Wir haben daher zu unseren Versuchen theils Lösungen in verdünntem Alkohol, einmal auch in Seife, theils Emulsionen mit Gummischleim benützt. Schon 0·03 Campheroxim führten einmal beim Frosche in 12 Stunden den Tod herbei; Gaben von 0·05, 0·06 wirken nicht rascher, aber ebenfalls tödtlich. Bei den Fröschen trat zuerst nach $^1/_2$—1 Stunde eine lähmungsartige Schwäche oder Narkose ein, darauf, in der Regel am nächsten Tage, erhöhte Reflexerregbarkeit bei fortbestehender Betäubung, später tonische und klonische Krämpfe, welche anfallsweise unter heftigem Schreien und Maulaufreissen manchesmal so heftig auftraten, dass die Thiere schliesslich auf den Rücken fielen und sich nicht mehr aufrichten konnten. Die Zehen waren

[1] Beilstein III, 275.

krampfhaft gebeugt, die Schwimmhäute gespannt, der Kopf nach vorne abgebogen, der Bauch kugelähnlich aufgebläht; dabei war die Respiration angestrengt, verlangsamt und aussetzend. Allmählich lassen die spontanen Krämpfe nach, wobei aber noch immer leichte Zuckungen in den verschiedenen Muskelgruppen auftreten und hie und da durch äussere Reize wieder Krämpfe ausgelöst werden können. Dieser Zustand dauert oft tagelang an. Die Thiere werden sehr träge, hüpfen nicht, ziehen die Beine nach, nehmen aber auch wieder hie und da die Hockstellung ein. Nach 4—5 Tagen tritt der Tod in Lähmung ein.

Bei dem Aufträufeln einer alkoholischen Campheroximlösung auf das blossgelegte Herz eines Frosches wurde bis auf eine leichte Verstärkung der Systole und eine sehr geringe Verlangsamung der Schlagfolge nichts Weiteres beobachtet. Kleine Gaben bis 0·08 sind auf Meerschweinchen ohne Wirkung. Grössere Gaben, wie 0·3 (in alkoholischer Lösung), bewirken schon nach wenigen (4) Minuten unsicheren Gang, zuweilen Aufdieseitefallen. Sodann tritt grosse Unruhe und heftiger Bewegungstrieb auf, welche einige Stunden anhalten. Die Thiere fallen auf den Rücken, haben leichte, krampfhafte. aber nur einen Augenblick anhaltende Zuckungen in den Extremitäten. Der Bewegungstrieb nimmt immer mehr zu, die Thiere sind sehr unruhig, laufen aufgeregt umher, senken den Kopf tief nach unten, wie Futter suchend. Bei einem Thiere beobachteten wir ein krampfhaftes Drehen des Kopfes nach rechts, worauf auch das Thier Drehbewegungen nach derselben Richtung machte. Ausserdem treten krampfhafte Bewegungen in verschiedenen Muskeln, namentlich in den Halsmuskeln, Schütteln und Nicken des Kopfes auf. Hierauf werden die Thiere ruhig, sitzen zusammengeknauert und schreien hie und da erbärmlich auf. Die Krämpfe in den Muskeln und das Schreien treten anfallsweise in mehr oder weniger grösseren Pausen ein. Innerhalb 24 Stunden sterben die Thiere. Die Section ergibt nichts Besonderes. Das Herz fest contrahirt und blutleer; die Vorhöfe von Blut strotzend. Das Gehirn normal; überall deutlicher Geruch nach Lauch; im Blute spectroskopisch kein Methämoglobin nachweisbar.

Beim Hunde hatten Gaben von $^{1}/_{2}$—1 *g* subcutan in Emulsion applicirt keinen Einfluss. Einem 3·3 *kg* schweren Hunde wurden 0·5 Campheroxim in Emulsion in die Jugularis injicirt.

Blutdruck bei Beginn 132 *mm* Hg. Puls 104; unmittelbar nach der Injection:

| 10 Sec. | B. D. 60 | |
|---|---|---|
| 0ʰ 2′ | 50 | |
| 4 | 60 | |
| 6 | 70 | P. 152 |
| 8 | 90 | |
| 10 | 100 | |
| 13 | 140 | |
| 15 | 170 | |
| 16·5 | 140 | P. 150 |
| 17 | 170 | Arhythmien |
| 24 | 160 | Vaguspulse |
| 24·5 | 200 | |
| 30 | | Vagi durchschnitten, P. 152, einzelne Arhythmien |
| 31·15 | 174 | |
| 32·5 | 160 | Injection von 0·15 |
| 33 | | Centrale Vaguswirkung: allmähliches Absinken bis |
| 36 | 86 | P. 108 Vaguswirkung hat aufgehört. Druck allmählich steigend bis |
| 37 | 116 | Druckschwankungen |
| 41 | 84 | |
| 42 | 126 | Athmung sistirt |
| 43 | 104 | |
| 44 | 104 | Athmung wieder eingeleitet und allmählich Ansteigen bis |
| | 134 | der Druck bleibt innerhalb der nächsten |

10′ zwischen 100 und 134.

Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle.

| Ketone | Frosch | Meerschweinchen | Hund | Acetoxime | Frosch | Meerschweinchen | Hund |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dimethylketon (Aceton) | 0·5 ohne Wirkung | | 2 g ohne Wirkung. Kleine Steigerung des Blutdruckes | Acetoxim | 0·06 subcutan Narkose | 0·5 vorübergehende Betäubung mit Lähmungserscheinungen | 1·0 subcutan, 2 g stomachal: wirkungslos; 1·5 intravenös keine deutliche Wirkung |
| Diäthylketon | 0·05 leichte Narkose, Tod | | 0·8 wirkungslos, 0·5 intravenös: geringe Drucksteigerung | Diäthylacetoxim | 0·06 Narkose, Tod (etwas später als beim Keton) | 0·5 subcutan Narkose, Respir. und Pulsverlangsamung, Tod | 0·8 subcutan Aufregung, Bewegungstrieb 0·8 intravenös, Sinken des Blutdruckes, Herzlähmung |
| Methylnonylketon | 0·03 Abnahme der Reflexe, Trägheit (tagelang andauernd) | | 1·0 wirkungslos, 0·32 intravenös, vorübergehende, starke Erniedrigung des Blutdruckes | Methylnonylacetoxim | 0·03 vorübergehende geringe Trägheit | | 0 5 subcutan wirkungslos, 0·7 intravenös, vorübergehendes geringes Sinken des Blutdruckes |

| Ketone | Frosch | Meer-schweinchen | Hund | Acetoxime | Frosch | Meer-schweinchen | Hund |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Methylphenyl-keton | | 0·5 subctuan Betäubung, Tod (Dujardin-Beaumetz) | Intravenös ($g$?), Schlaf, Sinken des Blutdruckes und Acceler. und Irreg. der Athmung (Laborde), subcutan kein Schlaf, sondern Trägheit | Methylphenyl-acetoxim | 0·05 vollständige Narkose mit Erlöschen der Reflexe | | 0·6 subcutan wirkungslos, 0·6 intravenös wirkungslos |
| Campher | Allgemeine Paralyse mit krampfhaften Zuckungen, Reflexe erhalten, (Literatur) | | Keine deutliche Veränderung, Wirkung auf das Herz des Säugethieres nicht nachweisbar (Literatur) | Campheroxim | Schon 0·03 Tod. Paralyse und erhöhte Reflexerregbarkeit. Anfallsweise Krämpfe. Tod und Lähmung | 0·3 subcutan Unruhe, Bewegungstrieb, krampfhafte Muskelcontraction, Schreien, Tod | 1·0 subcutan wirkungslos, 0 5 intravenös, vorübergehend Blutdruck herabsetzend, leichte centrale Vaguswirkung |
| | | | | | | | |

Die gewonnenen Versuchsresultate können von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet werden. Als der wichtigste Punkt ist wohl die Thatsache zu bezeichnen, dass den Acetoximen die Wirkung des Hydroxylamins vollkommen abgeht. Es wäre nämlich denkbar gewesen, dass, ebenso wie beim Erwärmen mit HCl im Reagensglas eine Abspaltung von Hydroxylamin eintritt, ein ähnlicher Vorgang auch im lebenden Organismus vor sich gehen könnte. Das Hydroxylamin hat, wie bekannt, schon in sehr geringen Gaben eine deutlich ausgesprochene Wirkung. Zu den wichtigsten und am meisten charakteristischen Erscheinungen derselben gehört die Veränderung des Blutes, das Auftreten von Methämoglobin. In keinem unserer Thierversuche, welche wir mit den Acetoximen anstellten, konnten wir diese Veränderung des Blutfarbstoffes nachweisen.

Sodann ist hervorzuheben, dass den Ketonen im Allgemeinen jene Wirkungen zukommen, welche für die Gruppe des Alkohols eigenthümlich sind: Narkose und Herabsetzung des Blutdruckes. Wie ersichtlich, ist die Wirkung der einzelnen Glieder dieser Reihe nicht gleich und es scheint, als wenn die Stärke der Wirkung zunächst mit der Zunahme des Moleculargewichtes wachsen würde. Dass dieses letztere nicht ausschliesslich massgebend ist, zeigt das Methylnonylketon, und wir glauben in diesem Falle nicht fehlzugehen, wenn wir die Differenzen in dem Grade der Wirkung auch auf die Anwesenheit der verschiedenen Alkylgruppen in dem Moleküle beziehen.

Es dürfte sich hier um ähnliche Verhältnisse handeln, wie sie Baumann für die Sulfone festgestellt hat. So wie in diesen Körpern die Wirkung von der Anwesenheit und Menge der Äthylgruppen abhängig ist, so scheint, wie aus dem Vergleiche der Wirkung von Dimethylketon und Diäthylketon hervorgeht, auch hier ein ähnliches Verhalten obzuwalten.

Was nun die Acetoxime betrifft, so ist, wie schon oben gesagt, von einer Hydroxylaminwirkung nicht die Rede und man kann sagen, dass sie sich im Allgemeinen in ihren Wirkungen der Gruppe des Alkohols anschliessen, indem Narkose (hie und da auch Rausch) und Herabsetzung des Blutdruckes eintreten. Daneben gilt bei ihnen dasselbe über die

Moleculargrösse und die Bedeutung der einzelnen Alkylgruppen, was wir eben bei den Ketonen bemerkt haben.

Der Eintritt der Oximidogruppe in das Keton hat keinen nennenswerthen Einfluss auf die Wirkung. Nur beim Campher tritt eine Änderung insoferne auf, als beim Frosche und beim Meerschweinchen die erregende Wirkung die lähmende übertrifft. Beim Hunde bleibt das Campheroxim, wie so häufig auch der Campher, wenigstens bei subcutaner Application, ohne Wirkung. Erwähnt zu werden verdient hier noch die vorübergehende Blutdruckherabsetzung, während beim Campher auch bei curarisirten Säugethieren Drucksteigerung angegeben wird.

Die Constitution des Acetoxim, welches auch als Isonitrosopropan aufgefasst werden kann, veranlasste uns auch einen nahestehenden Körper, das Isonitrosoaceton, einer Untersuchung zu unterziehen. Dieselbe ist noch nicht abgeschlossen, jedoch können wir schon jetzt sagen, dass ganz wesentliche Unterschiede vorhanden sind und dass das Isonitrosoaceton auch weit giftiger ist als das Isonitrosopropan.

---

# Über das Verhalten der protoplasmaarmen und protoplasmareichen, quergestreiften Muskelfasern unter pathologischen Verhältnissen

von

**Ph. Knoll** und Dr. **A. Hauer.**

(Mit 8 Tafeln.)

**(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1892.)**

Über die wichtigsten der in den nachfolgenden Blättern eingehender darzulegenden Thatsachen hat der erstgenannte der beiden Verfasser schon im Jahre 1889 bei der Naturforscherversammlung in Heidelberg kurz berichtet. (1). Die eingehenden Studien, die derselbe, im Anschlusse an die Beobachtung jener Thatsachen, über das Vorkommen und die functionelle Bedeutung der protoplasmaarmen und protoplasmareichen Musculatur in der Thierreihe anstellte; (2). sowie der Wunsch bei einer Reihe weiterer Versuche die Stichhaltigkeit seiner, in der Discussion bei der Heidelberger Versammlung stark angefochtenen Behauptung, dass es nach Nervendurchschneidung zu einer Einwanderung farbloser Rundzellen in die Muskelfasern kommen kann, und dass auf diese Weise Muskelzellenschläuche entstehen können, noch einmal zu prüfen, verzögerten die vorliegende Mittheilung so sehr.

Den Ausgangspunkt für die fragliche Untersuchung bildete die Beobachtung, dass in der Musculatur der Haustaube bei der Inanition an den »interstitiellen Körnern« (Kölliker) Veränderungen eintreten, welche den Gedanken nahe legten, dass ein wesentlicher Theil der Stoffwechselvorgänge in der Musculatur sich an diesen, in einem Theile der Musculatur weit zahlreicher als im anderen, auftretenden Körnern vollziehe (3).

Die Absicht, das Verhalten der »interstitiellen Körner« unter verschiedenen, den Stoffwechsel der Muskeln verändernden Bedingungen ins Auge zu fassen, wurde schon damals bei Mittheilung jener Beobachtung ausgesprochen (3, S. 42), durch andere Arbeiten aber in den Hintergrund gedrängt.

Das Interesse an dieser Frage aber war mittlerweile durch die an die Mittheilungen Ranvier's über rothe und weisse Musculatur anknüpfenden Untersuchungen Grützner's und seiner Schüler, über das Vorkommen und die functionellen Verschiedenheiten an »interstitiellen« Körnern reicher (trüber) und armer (heller) Fasern um so mehr gesteigert, als in einer der betreffenden Mittheilungen sich die Angabe findet, dass die trüben Muskelfasern nach Nervendurchschneidung später entarten als die hellen, und überhaupt gegen Schädlichkeiten widerstandsfähiger seien. (4.)

Die Wiederaufnahme jener Absicht erfolgte im Sommersemester 1888, und als Object der Untersuchung wurde hauptsächlich der grosse Brustmuskel der Haustaube gewählt, da bei den früheren Beobachtungen sich ergeben hatte, dass an »interstitiellen« Körnern sehr arme und sehr reiche Fasern in demselben vorkommen.

Da die Untersuchung sich begreiflicherweise nicht auf das Zerzupfen in indifferenten Flüssigkeiten beschränken konnte, wobei die Körner in den Muskelfasern im allgemeinen ziemlich gut erhalten bleiben, musste nach einer entsprechenden Methode der Fixirung gesucht werden, als welche sich, wie dies an anderer Stelle näher ausgeführt wurde, das starke Chrom-Osmium-Essigsäuregemisch erwies. (2, S. 650.)

Die möglichst rasch nach dem Tode des Versuchsthieres ausgeschnittenen Muskelstückchen blieben 4—8 Tage in diesem Gemenge und wurden dann in 70—90% Alkohol nachgehärtet.

Die wesentlich dickeren protoplasmaarmen Fasern, die im grossen Brustmuskel, an Zahl viel spärlicher, hauptsächlich an der Peripherie und nur vereinzelt im Inneren der secundären Bündel liegen, zeigen dabei polygonalen Contur und erscheinen auf dem Querschnitte, abgesehen von ziemlich zahlreichen innenständigen Kernen und weit auseinanderstehenden, feinen, glänzenden Körnchen, in der Regel homogen, auf dem Längs-

schnitte aber matt quergestreift, und zwar in der Regel ohne fibrilläre Zeichnung der Querstreifen (I, 10, 13). Ausnahmsweise findet sich an den Querstreifen und auf dem Querschnitte bei dieser Methode der Härtung eine ganz matte, feine Granulirung als Andeutung der Zusammsetzung der Faser aus Fibrillen. Die Kerne dieser Fasern sind längsoval und lassen an mit Safranin, Hämatoxylin oder Methylgrün gefärbten Präparaten ausser einer im Ganzen zarten und schwach gefärbten, stellenweise durch die Anlagerung von Chromatinklumpen verdickten Kernmembran kleine, durch sehr feine Chromatinfäden miteinander verbundene Chromatinklümpchen erkennen. (IV, 7.)

Die feinen »interstitiellen« Körnchen dieser Fasern finden sich meist an den Kernpolen, die Kerne gewissermassen zu einer sehr lang ausgezogenen, spitzen Spindel ergänzend. (I, 10.)

Die im grossen Brustmuskel weit zahlreicheren dünneren, protoplasmareichen Fasern zeigen auf dem Querschnitte ziemlich dicht und ziemlich regelmässig stehende, succulente, gröbere Körner, die Glanz, und dort, wo die Fasern im Ganzen gelb gefärbt sind, auch Gelbfärbung erkennen lassen (I, 13). Die Kerne der diese Fasern dicht umspinnenden, zahlreichen Capillaren und die Kerne der in diesen befindlichen Blutkörperchen können das Vorhandensein zahlreicher, randständiger Kerne an diesen Fasern vortäuschen. In Wirklichkeit sind die fast durchwegs randständigen Kerne dieser Fasern recht spärlich, viel spärlicher als an den anderen Fasern, aber ebenso beschaffen, wie in diesen. An den gefärbten Präparaten sind die Körner in einem Theile ihrer Substanz deutlich gefärbt, in einem anderen Theile derselben hell glänzend.

Auf Längsschnitten erscheinen die Körner in regelmässigen, Längs- und Querstreifung der Fasern bedingenden Längszügen angeordnet. (I, 10, 11.)

Abweichungen von dem eben beschriebenen Bilde sind nicht selten, an den Randpartien der Präparate sogar die Regel, da hier die Fasern nicht unwesentlich geschrumpft erscheinen, und, wie an den Alkoholpräparaten die Fibrillen, beziehungsweise Säulchen, sehr scharf hervortreten lassen. Ferner erscheint die Randpartie, und zwar noch über jenen geschrumpften

Theil hinaus, gelblich gefärbt, während die Mitte des Präparates bei Objecten von $^1/_2 cm$ Dicke zumeist ungefärbt ist. Auch sind zerklüftete Fasern an den Rändern nicht selten zu finden.

Am Herzmuskel, der aus lauter sehr dünnen, an feinen Körnchen reichen Fasern besteht, erscheinen an den Randpartien die Fasern oft auf weite Strecken hinaus homogen und färben sich in diesen homogenen, meist an einer Kittleiste endenden Partien sehr stark.

Aber auch mitten im Präparate finden sich kleine, homogene Partien, die sich stärker färben, an den zuweilen ziemlich zahlreichen Faserwülsten, an denen in den trüben Fasern die Körnchen fehlen. (I, 11.)

Derartige, einerseits wohl durch die ungleichmässige Durchtränkung des Präparates von der Härtungsflüssigkeit, anderseits aber wohl durch die verschiedene Reaction der Fasern auf das Härtungsverfahren bedingte Abweichungen müssen natürlich bei der Deutung der Erscheinungen an den krankhaft veränderten Muskeln beachtet werden, finden sich aber auch bei anderen Härtungsverfahren mindestens ebenso zahlreich.

An in Alkohol und Müller'scner Flüssigkeit gehärteten Objecten zum Beispiel wurde das Querschnittsbild der Fasern in den verschiedenen Partien der Präparate oft sehr wechselnd gefunden. Es gilt dies weniger von den dicken Fasern, welche bei jenen Härtungsverfahren in der Regel eine feine, von einem spärlichen, unregelmässigen Geäder durchsetzte fibrilläre Zeichnung des Querschnittes erkennen lassen. (I, 14, 16, 17.) Doch stösst man auch hier, namentlich an den Präparaten aus Müller'scher Flüssigkeit, öfter auf im Ganzen homogene Querschnitte, von denen sich neben den Kernen an Stelle der Körnchen rundliche oder strahlig verzogene Lücken abheben. (I, 15.) An den dünnen Fasern aber findet man neben Partien, in welchen die Querschnitte von einem ziemlich regelmässig die Muskelsäulchen umsäumenden Geäder durchsetzt erscheinen, das bei wechselnder Einstellung bald hell und glänzend und bald wieder dunkel erscheint und in Hämatoxylin ungefärbt bleibt (I, 16, 17; II, 1, 2.), zumeist Stellen, an denen die mannigfaltig-

sten Übergänge von einem System rundlicher Lücken zu einem unregelmässigen und endlich zu jenem regelmässigen Geäder zu finden sind. (I, 14, 15.)

Zuweilen endlich, namentlich bei Verwendung absoluten Alkohols oder bei von 50 zu 90% steigender Concentration des Alkohols, kann man auch an den dünnen Fasern eine Differenzirung der Fibrillen in den Muskelsäulchen und damit eine Verwischung des sonst scharf hervortretenden Unterschiedes im Querschnittsbilde der beiden Faserarten wahrnehmen.

Auf dem Längsschnitte unterscheiden sich die beiden Faserarten nach Härtung in Alkohol und Müller'scher Flüssigkeit hauptsächlich durch die verschiedene Dicke und durch die infolge der Gliederung der dünnen Fasern in Säulchen bedingte regelmässige Längsstreifung der letzteren. (I, 12.) Zuweilen sind auch Andeutungen einer Körnelung an letzteren Fasern zu sehen, doch ist dies kein häufiges und vor allem kein klar ausgeprägtes Vorkommniss.

Bei einer vergleichenden Versuchsreihe, bei welcher die Objecte dem Versuchsthiere theils sofort, theils 24 und 48 Stunden nach der Tödtung entnommen und in absolutem Alkohol, Chrom-Osmium-Essigsäuregemisch und Pikrinschwefelsäure gehärtet wurden, ergab sich kein Einfluss der zwischen der Tödtung und dem Beginne der Härtung verstrichenen Zeit auf das Querschnittsbild der Muskelfasern.

Die Pikrinschwefelsäure wurde nur in einer kleinen Zahl von Versuchen neben den anderen Härtungsflüssigkeiten verwendet. Dieselbe conservirt die »interstitiellen« Körner sehr gut, und liefert trefflich schneid- und färbbare Präparate. Das starke Chrom-Osmium-Essigsäuregemisch hat aber den Vorzug, die Körner unter Umständen zu färben und dadurch Veränderungen an denselben ersichtlich zu machen, die bei der Verwendung der Pikrinschwefelsäure nicht zu erkennen sind.

Bei den meisten Versuchen wurden auch Goldpräparate nach Löwit's Methode angefertigt und nach Rollett's Angaben, behufs Gewinnung von Querschnitten zerhackt. Indem bezüglich der Einzelheiten der Goldbilder der trüben, protoplasmareichen und hellen, protoplasmaarmen Fasern der Taubenmusculatur auf die unter 2 angeführte Monographie (S. 652,

Taf. III, Fig. 14—21 und 25) verwiesen wird, in welcher auch die verschiedene Vertheilung der beiden Faserarten über die Skelettmusculatur der Haustaube dargestellt ist und die Verhältnisse erörtert werden, welche bei dem wechselnden Querschnittsbilde der trüben Fasern ins Spiel kommen, sei hier nur hervorgehoben, dass beim Goldverfahren die Körner in den protoplasmareichen Fasern auf dem Längs- und Querschnitte roth gefärbt hervortreten. (I, 1, 6.)

### I. Veränderungen bei Inanition.

Die Inanition wurde bei 5 Tauben durch vollständige Entziehung der Nahrungs- und Flüssigkeitszufuhr, bei zweien durch Durchschneidung der Halsvagi erzeugt. Bei der ersten Gruppe erfolgte der Tod in 6, 7, 8, 13 und 14, bei der zweiten in 6 und 7 Tagen.

Beim Zerzupfen von Stückchen des grossen Brustmuskels in physiologischer Kochsalzlösung fanden sich in den dünnen Fasern und in der Zusatzflüssigkeit reichlich, doch nicht so zahlreich wie unter normalen Verhältnissen Körnchen, doch nur solche, die keinen oder nur einen ganz matten Glanz zeigten. Die dicken Fasern, sowie die meisten isolirten Muskelsäulchen der dünnen Fasern erwiesen sich deutlich quergestreift. Nach Zuleitung von stark verdünnter Essigsäure oder Natronlauge war an einem grossen Theile beider Faserarten die sonst bei dieser Reaction klar zu Tage tretende Quer-, beziehungsweise Quer- und Längsstreifung nicht sichtbar, an einem anderen Theile derselben war sie vorhanden, doch fehlten in beiden Fällen an den dünnen, die sonst unter diesen Umständen an den Kreuzungspunkten von Quer- und Längsstreifung, wahrnehmbaren glänzenden, in Osmium sich schwärzenden, kleinen Körnchen. (2, S. 652, 53.)

An den Goldpräparaten war der hervorstechendste Unterschied gegenüber der Norm die grosse Unregelmässigkeit in der Vertheilung und Gestaltung der vom Gold gefärbten Massen. Auf dem Längsschnitte wechselten grössere spindelförmige Massen und feine Körnchen, weite Lücken zwischen sich lassend, und ganz unregelmässig angeordnet mit einander ab

(I, 2) und ebenso waren die gefärbten Massen auf dem Querschnitte bald gröber und bald wieder viel feiner, sowie weiter auseinanderstehend und minder regelmässig vertheilt als sonst. (I, 3.)

Auch am Herzmuskel fanden sich ähnliche Verhältnisse, doch war hier die Verarmung der Fasern an in Gold sich färbenden Massen minder auffallend als an den dünnen Fasern des grossen Brustmuskels. (I. 7.)

Die Querstreifung war entsprechend den vorher angegebenen Folgen der Säureeinwirkung an einem grossen Theile der Fasern verschwunden.

Analoge Erscheinungen, wie an den Goldpräparaten, traten an den Schnitten nach Härtung in der starken Flemming'schen Lösung hervor. Auch hier war die Körnelung der dünnen Fasern des grossen Brustmuskels eine lückenhafte und die Körnchen selbst waren zumeist in spindelförmigen Haufen zusammengedrängt. Die sonst an den dünnen Fasern von den Körnerzügen verdeckte Querstreifung der Muskelsäulchen selbst trat unter diesen Umständen klar hervor. (II, 3.)

Die Verarmung an Körnchen war sehr wechselnd, im Ganzen aber bei den Thieren, welche der Inanition später erlegen waren auffallender (II, 7, 10), als bei jenen, die sich gegenüber diesem Eingriffe weniger widerstandsfähig erwiesen hatten. (II, 4.) Es wechselten aber oft in einem und demselben Präparate Stellen, in welchen die Querschnitte noch zahlreiche, zum Theile grobe Körner enthielten, mit solchen ab, in denen nur ganz spärliche feine Körner zu finden waren. Alle, auch die groben Körner liessen, wenigstens bei den später erlegenen Thieren, den denselben sonst eigenthümlichen Glanz vollständig vermissen.

An vielen Stellen, insbesondere bei den später erlegenen Thieren, erwiesen sich die dicken Fasern bedeutender verkleinert, als die dünnen, so dass im Zusammenhange mit der Abnahme der Körnelung in den letzteren Fasern der sonst so auffallende Unterschied der beiden Faserarten, namentlich bei Verwendung schwächerer Vergrösserungen sehr verwischt erschien. Der Schwund der dicken Fasern war in dem zur Peripherie der secundären Bündel senkrechten Durchmesser

derselben stärker ausgeprägt als in dem anderen, so dass sie oft wie plattgedrückt aussahen, was wohl mit den durch den Unterschied in der Atrophie der beiden Faserarten und die Lage der einen an der Peripherie der secundären Bündel bedingten Druckverhältnissen zusammenhängt. (II, 10.)

An den dicken Fasern war eine auffallende Vermehrung der Kerne wahrzunehmen. Nirgends fand sich aber ein Zeichen von Mitose an denselben, sondern nur Verbiegung oder Einbuchtung, sowie unverkennbare Theilung derselben und wechselnder Chromatingehalt ohne wesentliche Änderung der Kernstructur. (II, 8, 9; IV, 3, 4, 6, 8.) Stellenweise fand sich eine unzweifelhafte Betheiligung der an den Kernpolen liegenden feinkörnigen Massen, die nicht selten sehr erheblich vermehrt erschienen, an der Theilung. (IV, 4.)

Dieselben Veränderungen wie am grossen Brustmuskel, fanden sich an der übrigen Skelettmusculatur und auch am Herzen waren die Körner im Allgemeinen etwas spärlicher und im Durchmesser ungleichartiger, als sonst, doch waren hier die Veränderungen im Ganzen weit weniger schlagend. (II, 6.)

An in Alkohol oder Müller'scher Flüssigkeit gehärteten Präparaten war das Geäder zwischen den Muskelsäulchen an den dünnen Fasern der Skelettmusculatur spärlicher und unregelmässiger als normal, an den Herzmuskelfasern aber war die durch den blätterigen Bau derselben bedingte radiäre Zeichnung des Querschnittes wohl erhalten. (II, 5.) Die fibrilläre Zeichnung des Querschnittes der dicken Fasern war minder scharf ausgeprägt als normal.

Im Ganzen erweisen sich also die zwischen den Muskelsäulchen der trüben Fasern vertheilten körnigen Protoplasmamassen infolge der Inanition auffallend vermindert, und insbesondere das sonst in ihnen enthaltene Fett, wie dies schon in der unter 3 angeführten Abhandlung hervorgehoben wurde (S. 44) geschwunden.

Dass die Fibrillen selbst dabei auch einschneidende Veränderungen erfahren, geht schon aus dem Umstande hervor, dass bei einem Grade der Säure- oder Alcali-Einwirkung, der die Querstreifung der Fasern sonst intact lässt, diese an einem grossen Theile der Muskelfasern der Hungertaube verschwindet.

Ob dem nach der Inanition an vielen isolirten Muskelsäulchen (in physiologischer Kochsalzlösung) zu findenden Mangel der Querstreifung eine pathologische Bedeutung zukömmt, muss unentschieden bleiben, da dies auch bei normalen Haustauben nicht selten zu finden ist.

Eine sehr bemerkenswerthe Erscheinung ist es, dass die an körnigem Protoplasma so viel ärmeren dicken Fasern der Skelettmusculatur bei der Inanition im Ganzen stärker schwinden, als die dünnen, bei diesen aber wieder die fibrilläre Substanz im Allgemeinen weniger vermindert erscheint als die interfibrilläre, Thatsachen, die unsere Kenntnisse von der Bedeutung der letzteren für die Ernährung und Erhaltung der ersteren nicht unwesentlich erweitern, da aus ihnen hervorgeht, dass bei der Inanition das Protoplasma der Muskelfasern die Fibrillen derselben bis zu einer gewissen Grenze von der einwirkenden Schädlichkeit zu schützen vermag, dabei aber selbst aufgebraucht wird.

Dass entweder selbst unter den Fasern einer Kategorie nicht unwesentliche individuelle Unterschiede der Widerstandsfähigkeit, oder aber örtliche, vielleicht mit der Blutgefässvertheilung zusammenhängende Verschiedenheiten der Ernährungsbedingungen in einem und demselben Muskel bestehen dürften, lehren die hervorgehobenen Verschiedenheiten an den einzelnen Stellen der Präparate.

Die Wucherungsvorgänge an den Kernen der hellen Fasern müssen wohl zu der von Flemming (5) geschilderten atrophischen Kernwucherung an den Fettzellen in Parallele gebracht werden. Dass diese Kernwucherung hier nur auf die protoplasmaarmen Fasern beschränkt ist (II, 8, 9), ist wohl als ein weiteres Zeichen der hohen Bedeutung des Protoplasmagehaltes für die Ernährung der ganzen Faser anzusehen.

Bemerkenswerth ist es auch, dass die Vermehrung der Kerne, welche Gaglio schon in den Muskelfasern von hungernden Fröschen beobachtet hat (6), bei der Taube ohne anderweite wesentliche Änderung der Kernstructur amitotisch erfolgt.

Es sei auf diese, aus den Fig. 3, 4, 6, Taf. IV, hervorgehende Thatsache hier nur verwiesen, da es nicht im Plane dieser

Arbeit lag, die an den Kernen unter diesen Umständen stattfindenden Vorgänge in allen Einzelheiten zu verfolgen.

Schliesslich ist noch anzuführen, dass Zeichen einer mässigen Emigration in der Skelettmusculatur der verhungerten Tauben zu finden waren.

### II. Veränderungen bei Phosphorvergiftung.

Die Phosphorvergiftung wurde an 10 Tauben durch Injection einiger Tropfen bis $^1/_2$ *cm*$^3$ Phosphoröl unter die Rückenhaut, an 4 durch Injection von $^1/_2$—$^3/_4$ *cm*$^3$ dieses Öls in den Rachen erzeugt. In 3 Fällen ging das Versuchsthier nach der ersten Injection von wenigen Tropfen unter Krämpfen zu Grunde, in den anderen Fällen musste die Injection an zwei oder mehreren (—23) aufeinanderfolgenden Tagen wiederholt werden, um tödtliche Vergiftung zu erzeugen.

In zehn von den letzteren und einem von den ersteren Fällen war eine auffallende, blassgelbliche Färbung der Herz- und Skelettmusculatur und an den frisch in physiologischer Kochsalzlösung angefertigten Zupfpräparaten eine grosse Menge von glänzenden, z. Th. sehr grossen Körnern, sowohl in der Zusatzflüssigkeit, als in den dünnen Fasern zu finden. Bei längerer Einwirkung 1% Osmiumsäure, allein oder in Verbindung mit vorhergängiger Mazeration der Muskelstückchen in verdünnter Essigsäure, erschien die Randpartie der meisten dieser Körner geschwärzt und die Körner (richtiger wohl Tropfen) von grossem Durchmesser waren im Ganzen braun oder schwarz gefärbt.

Nach der Behandlung mit Chlorgold traten zwischen den in lückenhaften Längszügen die Fasern durchsetzenden, von Gold gefärbten Massen, zahlreiche ungefärbte, glänzende Tröpfchen hervor. Auf Querschnitten machte sich die Verarmung an in Gold sich färbender Substanz an den dünnen Fasern sehr bemerkbar. (I, 5.) Die Ausprägung dieser die Umsetzung eines Theiles der interfibrillären Substanz in Fett anzeigenden, nach Präparaten vom Herzen und vom grossen Brustmuskel beschriebenen Erscheinungen, war in den einzelnen Fällen verschieden, ohne dass ein Zusammenhang zwischen der Zahl der Injectionen

und dem Grade der Erscheinungen zu finden gewesen wäre. Die dicken Fasern des grossen Brustmuskels erwiesen sich dabei immer fettfrei, und die dünnen Fasern hatten ein um so kleineres Kaliber, je grössere Fetttropfen sie enthielten. Nicht selten waren diese Tropfen so dicht beisammen stehend, dass sie die Structur der betreffenden Faser ganz verdeckten, in anderen dünnen Fasern wieder erschien die Granulation auf einige wenige (eventuell geschwärzte) Körnchen, beziehungsweise Tröpfchen reducirt.

Sehr schön traten diese Verhältnisse an Schnittpräparaten von in starkem Chrom-Osmium-Essigsäuregemisch gehärteten Objecten hervor, da in diesen, wenigstens an den Randpartien (2, S. 656), die verfetteten Körnchen geschwärzt erschienen. Die Fig. 1, 2, 6—9 auf Taf. III lassen die verschiedenen Grade der Verfettung der Körnchen in den dünnen Fasern des grossen Brustmuskels, das dichte Nebeneinanderliegen verfetteter und nicht verfetteter Fasern, das Vorkommen von ganz und nur am Rande geschwärzten Körnchen in einem und demselben Querschnitte erkennen, und zeigen gleichzeitig, dass mit diesem Processe eine ausgeprägte Verarmung der Fasern an interfibrillärer Substanz einhergehen kann.

Fig. 3, 5 auf Taf. III zeigen, welch' hoher Grad von Verfettung in den Herzmuskelfasern der Taube bei der Phosphorvergiftung Platz zu greifen vermag. Dabei kann aber die Querstreifung, welche auch an den meisten isolirten Muskelsäulchen in Zupfpräparaten noch sichtbar war, immer noch wohl erhalten sein.

Hervorzuheben ist weiter, dass Wülste an den dünnen Fasern in den Schnittpräparaten auch bei hochgradiger Verfettung der betreffenden Fasern in der Mitte nahezu homogen erschienen, während die Fetttröpfchen sich an den Übergangsstellen zu dem nicht contrahirten Fasertheil angehäuft zeigten, so dass der schon von G. R. Wagener ausgesprochene (7) Gedanke nahe liegt, dass bei Bildung jener Wülste die interfibrilläre Substanz aus dem contrahirten Theile verdrängt wird. (III, 1, 7.)

Das Freibleiben der dicken Fasern von der Verfettung trat unter diesen Umständen sehr scharf hervor, doch fand sich

ausgeprägte Kernwucherung an denselben (IV, 5), und zwar selbst dort, wo anscheinend sich eben eine Kerntheilung vollzog, ohne Mitose, wobei zu bemerken ist, dass die Mitosen auch dann vermisst wurden, wenn die Objecte dem Versuchsthiere sofort nach dem Tode entnommen und in die Flemming'sche Lösung geworfen wurden.

Bei der Phosphorvergiftung war übrigens Kernwucherung mindestens ebenso ausgeprägt an den dünnen, wie an den dicken Fasern zu beobachten (IV, 2); dabei waren die Kerne an den ersteren, wie unter normalen Verhältnissen fast ausschliesslich randständig.

Auch hier waren Zeichen mässiger Emigration, ausserdem auch von Diapedese, vorhanden.

Aus den angeführten Beobachtungen geht hervor, dass bei Phosphorvergiftung die wesentlichsten Veränderungen, zunächst wenigstens, sich an den dünnen, protoplasmareichen Fasern und hier wieder in der interfibrillären Substanz, dem protoplasmatischem Reste der ursprünglichen Bildungszellen, abspielen. Letzteres ist von vornherein dadurch wahrscheinlich, dass die Verfettung, zunächst wenigstens, auf die protoplasmareichen Fasern beschränkt erscheint, erhellt aber mit Bestimmtheit aus der Lage der Fetttropfen in der Muskelfaser und aus den mannigfachen Übergängen zwischen den normalen, »interstitiellen« Körnern und den Fetttropfen.

Eine Umwandlung von »blassen interstitiellen Körnern« in »dunkle Fettkörnchen« hat Kölliker bereits im Jahre 1867 auf Grund von Beobachtungen an der Froschmusculatur angenommen (8), und betont, dass letztere zwischen und nicht in den contractilen Fibrillen liegen. Auch verwies er darauf, dass es sowohl wegen der Beziehung zu den mehr pathologischen Fettmolekülen und der fettigen Entartung der Muskelfasern, als auch der physiologischen Verhältnisse wegen von Interesse wäre, wenn die chemische Beschaffenheit der normalen interstitiellen Körnersubstanz sich genau bestimmen liesse.

Im Jahre 1860 hat dann Steffan (9) angegeben, dass bei der traumatischen Entzündung der Froschmuskeln das Fett zwischen den Fibrillen auftritt und letztere secundär schwinden, während später Alexander Stuart behauptete, dass bei

der Entzündung der Muskelfaser (durch Ätzen mit *Nitr. argenti* erzeugt) zuerst albuminöse »Entartungskörner« zwischen den Fibrillen auftreten, die aus letzteren hervorgehen und sich später in Fetttröpfchen mit feinen durchsichtigen Albuminhäutchen umbilden sollen. (10.)

G. R. Wagener aber betonte, dass in den Muskeln bei Fettdegeneration vor dem Verschwinden der Fibrillen zuerst in der interfibrillären Substanz kleine Fetttropfen erscheinen. (11.)

Um wie viel die letztere Ansicht wahrscheinlicher ist als jene Stuart's, der anscheinend die bei den verschiedensten Thieren normal vorkommenden »interstitiellen Körner« als erste Folgeerscheinung des einwirkenden Entzündungsreizes aufgefasst hat, geht aus dem Umstande hervor, dass die dicken Fasern in der Skelettmusculatur der Haustaube bei der Phosphorvergiftung intact bleiben.

Dass aber die Fettdegeneration im Protoplasma der Muskelfaser für die fibrilläre Substanz derselben nicht ohne grosse Bedeutung ist, erhellt aus der Atrophie, die an stark verfetteten dünnen Fasern wahrnehmbar ist.

Umwandlung der normalen, in Fuchsin sich färbenden Granula in der Flugmusculatur von Dyticus, in durch Osmium geschwärzte, hat ferner Altmann abgebildet (12), der auch an den Granulis der Froschleber die Umwandlung der einen in die andere Körnerart durch eine Zwischenstufe verfolgte, in welcher die Körner am Rande durch Osmium geschwärzt und in der Mitte durch Fuchsin gefärbt erscheinen. Er betont dabei, dass die Schwärzung durch Osmium für Fett ebenso charakteristisch sei, wie die Jodreaction für Amylum. (12, S. 76.)

Hiezu ist freilich zu bemerken, dass einerseits bekannt ist, dass auch das Amyloid unter Umständen bei einfachem Jodzusatz Blaufärbung zeigt, und dass anderseits das Myelin, welches Gad und Heymans als Lecithin in freiem Zustande oder in loser chemischer Bindung bezeichnen (13, S. 541), durch Osmium geschwärzt wird, während das Lecithin in anderen Gewebselementen als den Nervenfasern diese Reaction nicht gibt.

Es wurden an anderer Stelle (2, S. 654, 55) die Gründe erörtert, welche dafür sprechen, dass in den Körnern der

Zwischensubstanz der quergestreiften Musculatur der Haustaube normalerweise zwei Substanzen innig mit einander vermengt vorkommen, die unter Umständen sich sondern und muthmasslich einerseits Lecithin, anderseits ein Fett sind. Nach den oben erwähnten Angaben von Gad und Heymans könnte es sich allenfalls auch um zwei verschiedene Lecithine handeln, von denen das eine dem Fett, wie es im Organismus im Fettgewebe vorkommt, noch näher steht, als das andere.

In Folge der Phosphorvergiftung nimmt aber das Fett, oder jenes andere Lecithin relativ und absolut an Masse zu und bedingt die Umwandlung der interstitiellen Körner in durch Osmium sich schwärzende Tröpfchen. Die Angabe Heffter's, der den Fettgehalt der Leber bei der Phosphorvergiftung in demselben Maasse vermehrt fand, wie deren Lecithingehalt vermindert war (17, S. 105), macht wohl die Annahme wahrscheinlicher, dass es sich um eine wirkliche Verfettung handelt. Gewiss ist es aber, dass die unter diesen Umständen zwischen den Säulchen der Muskelfaser auftretenden Tröpfchen in Bezug auf Glanz, Ungefärbtbleiben bei Chlorgold- und Geschwärzt- werden bei Osmiumeinwirkung mit Fett übereinstimmen, und in diesem Sinne sind die in den vorhergehenden Auseinandersetzungen gebrauchten Bezeichnungen Fett und Verfettung aufzufassen.

### III. Veränderungen nach Resection des Plexus axillaris.

Dieser Eingriff wurde an 8 Versuchsthieren in der Chloroformnarkose vollzogen. Das Operationsverfahren war im Ganzen dasselbe, wie es Samuel (15) beschrieben, doch wurde unter Benützung von Sublimatlösung aseptisch operirt und die Wunde durch Nähte verschlossen. An der operirten Seite wurden die Flügelfedern stark gestutzt, um mechanische Schädigung an und durch den schlaff herabhängenden Flügel zu verhüten.

Stets wurde ein möglichst grosses Stück der Nerven herausgeschnitten und die bis zum Schluss des Versuches andauernde, vollständige Lähmung festgestellt. Die Tödtung

der Versuchsthiere erfolgte 5, 6, 8, 11, 13, 14, 18 und 35 Tage nach der Operation.

Die Thiere wurden nach Feststellung der elektrischen Reaction ihrer beiderseitigen Brustmusculatur, wo nichts anderes bemerkt erscheint, durch Entblutung getödtet und dann, nach vollständiger Entfederung, der Unterschied im Brustumfang der beiden Seiten durch einen umgelegten Faden, oder die Verschiedenheit in der Dicke des beiderseitigen grossen Brustmuskels festgestellt.

Behufs Prüfung der elektrischen Reaction der grossen Brustmuskeln wurden die Thiere schwach chloroformirt, die Brusthaut entfedert und mit Kochsalzlösung angefeuchtet, die eine Elektrode an einem indifferenten Punkte, die andere an dem grossen Brustmuskel aufgesetzt und unter Verwendung eines Du Bois-Reymond'schen Schlittenapparates, beziehungsweise einer Stöhrer'schen Zink-Kohlenbatterie das Reizminimum aufgesucht, bei dem eine deutliche Zuckung wahrnehmbar war.

Vergleichende Versuche an symmetrischen normalen Muskeln ergaben, dass der Unterschied des Reizminimums auch da 2 *cm*, beziehungsweise 2 *El* betragen kann. Massgebend für die Beurtheilung des Reizerfolges bei vergleichender Untersuchung der gesunden und gelähmten Musculatur konnten daher nur die Constanz der Ergebnisse und die über jenen Werthen gelegenen Unterschiede sein.

Die Darstellung der Versuchsergebnisse wird hier zunächst für jeden einzelnen Versuch abgesondert, nach der Versuchszeit angeordnet, in möglichst gedrängter Weise erfolgen.

Bei Besprechung der mikroskopischen Untersuchungen bedeutet Fr., Untersuchung des frischen Objectes an Zupfpräparaten in physiologischer Kochsalzlösung; G. Untersuchung an Goldpräparaten; F. an Schnittpräparaten aus starker Flemming'scher Lösung; A. an Alkoholpräparaten; M. an Präparaten aus Müller'scher Flüssigkeit und P. an solchen aus Pikrinschwefelsäure.

Bei Anführung der Ergebnisse der Untersuchung an den einzelnen Muskeln bedeutet g. B. M. grosser, k. B. M. kleiner

Brustmuskel und o. E. Musculatur der oberen Extremität, N. S. normale, G. S. gelähmte Seite.

An den in F. fixirten Präparaten wurden in der Regel vergleichende Messungen an den beiden Fasergattungen vorgenommen.

Diese vergleichende Messung erfolgte ausschliesslich an Querschnitten durch die Fasern des grossen Brustmuskels. Hiebei mussten folgende Umstände in Betracht gezogen werden.

1. Es finden sich normal an den dünnen Fasern einzelne sehr kleine Querschnitte, die, nach Längsschnitten zu schliessen Faserenden angehören dürften, und darum ganz ausser Betracht gelassen wurden.

2. Ebenso sind die Randpartien der Präparate ganz ausser Betracht zu lassen, da hier mancherlei durch das Härtungsverfahren bedingte Veränderungen der Musculatur auf den Querschnitt Einfluss nehmen.

3. Die Durchmesser des Querschnittes sind insbesondere an den dicken Fasern nicht alle untereinander gleich. Die Messung wurde darum immer im kleinsten Durchmesser vorgenommen.

Die Ergebnisse der zumeist sowohl am normalen, wie gelähmten Muskel der einzelnen Versuchsthiere vorgenommenen Messung können daher nur als annähernd richtige Werthe erscheinen.

I. 5 Tage. Die elektrische Untersuchung ergibt einen Unterschied von 5 *cm* und 4 *El* zu Ungunsten der g. S. Tod in der Narkose. Die Musculatur der g. S. ist etwas dünner als an der n. S., bietet aber keine Verschiedenheit in der Consistenz und Farbe dar. Fr. erscheinen die Körnchen in den dünnen Fasern des g. B. M., g. S. etwas weniger dicht stehend und feiner als an der n. S. Letzteres tritt noch klarer an Querschnitten aus F. hervor, an denen sich oft erhebliche Lücken der Körnelung an der g. S. finden. Auffälliger noch als diese Erscheinung ist die Verringerung des Durchmessers der dicken Fasern, namentlich des senkrecht auf die Peripherie des secundären Bündels stehenden (VIII, 5). Das Verhältniss dieses Durchmessers an der g. S. gegenüber der n. S. beträgt $3^3/_4 : 5$, jenes der dünnen Fasern $2^1/_2 : 3$, d. h. also, es sind die dicken Fasern an der g. S. stärker geschwunden als die dünnen.

An gefärbten Präparaten des g. B. M. g. S. F. finden sich in einzelnen dicken Fasern langgestreckte, gebogene und anscheinend in Abschnürung begriffene Kerne. Unter den dünnen Fasern treten Gruppen von schwach gefärbten und wie etwas aufgequollenen Querschnitten hervor, in denen die

hen besonders spärlich stehen. An den in den Präparaten befindlichen ıstämmchen-Durchschnitten erscheint die Markscheide nur an vereinzelten ı erhalten. Die Venen sind an der g. S. strotzend mit Blut gefüllt, weit r als an der n. S.; Diapedese und mässige Emigration.

). E. g. S. F. Abnahme der Körnelung der Fasern und starke Injection nen.

I. 6 Tage. $6^1/_2$ *cm*. Unterschied im Rollenabstand zu Ungunsten der 'ödtung durch Chloroform. Brustumfang an der g. S. um 3 *mm* geringer, g der Musculatur derselben blasser, Consistenz gleich. Beim Einschneiden ler g. B. M., n. S. kräftig, g. S. nicht.

;. B. M., g. S.: G.: Die Körnchen sind spärlicher als sonst und zum ungefärbt. F.: Die auffälligste Erscheinung ist der hochgradige Zerfall 'isten dicken Fasern an den Randpartien der Präparate (V, 2); die n liegenden dünnen Fasern zeigen zumeist, beide Faserarten im Inneren iparate durchwegs diesen Zerfall nicht. Die Körnelung der dünnen ist lückenhafter, in vielen dieser Fasern sind die Körnchen geschwärzt, ,eise auch in grössere schwarze Tröpfchen verwandelt. An den erhal- icken Fasern erscheinen stellenweise die Kerne eigenthümlich verbogen, amöboider Bewegung begriffen, vereinzelt auch wesentlich verlängert ıgeschnürt. Eine auffallende Kernvermehrung ist an ihnen nicht wahr- r. Das Verhältniss der beiden Faserarten zu einander ist: n. S. $6^1/_2 : 3^1/_2$, $_2 : 3^1/_4$. Injection der Venen, Emigration und Diapedese, doch minder ägt als im Fall I. M. g. B. M. g. S.: Ausser hochgradigem Zerfall der 'asern an der Randpartie der Präparate (VI, 4) keine auffällige Erschei- benso bei A. (VI, 11).

E., g. S. F.: Auch hier finden sich in einzelnen Fasern geschwärzte n und in den nicht gekörnelten Fasern amöboid verzogene, vereinzelt ɹng begriffene Kerne.

B. M. F.: Es ist hier keine Abweichung von der Norm nachweisbar

. 8 Tage. Die elektrische Untersuchung ergibt einen Unterschied von 2 *E.* zu Ungunsten der g. S. Es ist kein deutlicher Unterschied im 'ang der beiden Seiten wahrnehmbar, die Farbe ist an der g. S. die Consistenz an beiden Seiten gleich.

B. M. g. S. Fr.: Der wesentlichste Unterschied gegenüber der n. S. ist :ommen zahlreicherer, glänzender Tröpfchen in den Fasern und der ssigkeit. F.: Die Erscheinungen sind im Ganzen dieselben wie bei II, n den dicken Fasern der Zerfall weniger, die Kerntheilung stärker len dünnen Fasern die Schwärzung der Körnchen weniger ausgeprägt Emigrationserscheinungen sind im höheren Grade zu finden. Die ısser der beiden Faserarten verhalten sich an der n. S. wie $3^1/_2 : 7$ an wie $3^1/_4 : 6$. An A. treten, abgesehen von den Körnchen, dieselben ıngen zu Tage.

:., g. S. F. und A.: Es treten keine deutlichen Abweichungen von der vor.

**IV.** 11 Tage. Die elektrische Untersuchung ergibt einen Unterschied von 2 *cm* zu Ungunsten der g. S. Brustumfang an der g. S. 1, 2 *cm* geringer. Musculatur an der g. S. blasser, beim Einschneiden keine, an der n. S. deutliche Zuckung.

G. B. M. g. S. G.: Die dünnen Fasern zeigen zumeist keine oder nur sehr lückenhafte und feine rothe Körnelung, dagegen ziemlich zahlreiche kleinere und grössere gelbliche Körnchen und Tröpfchen. An den Querschnitten kann man alle Übergänge vom normalen Bilde zum theilweisen oder vollständigen Verschwinden der roth gefärbten Körner an den dünnen Fasern verfolgen. Die dicken zeigen etwas reichlichere Körnelung als sonst, doch sind die Körnchen sehr fein und ungefärbt. F. Eine der hervorstechendsten Erscheinungen sind die zahlreichen ausgewanderten Rundzellen, die bald in der Umgebung etwas grösserer Venen haufenweise beisammenliegen (Emigrationsheerde), nicht selten strahlenförmig zwischen die Muskelfasern der Umgebung vordringend, bald wieder mannigfaltig amöboid verzogen längs der Wand von kleinsten Venen oder Capillaren verstreut sind. Die Kerne dieser Zellen unterscheiden sich von den Muskelkernen, die hier zumeist ovoid, wie etwas gebläht sind und nur ein oder zwei etwas grössere, schwach gefärbte Chromatinpunkte enthalten, dadurch, dass sie eine grössere Zahl von Chromatinpunkten und intensivere Färbung derselben, sowie dickere, deutlicher gefärbte Verbindungsfäden erkennen lassen. An vielen Stellen sieht man diese Zellen von den Rändern her, und zwar ausschliesslich an dicken Fasern in die Muskelfasern eindringen, diese gewissermassen annagend (VII, 5, 6). Manche, nach Form und Lage, als Durchschnitte des Sarcolemmas dicker Fasern erscheinende Querschnitte sind theilweise erfüllt von diesen Zellen, an denen, wenn sie nicht zu dicht aneinander liegen, noch ein reichliches, in amöboider Bewegung fixirtes feinkörniges Protoplasma mit sehr starken Vergrösserungen erkennbar ist.

An den dicken Fasern sind vielfach Vacuolen zu finden, in denen nicht selten noch mit Protoplasma umgebene Wanderzellenkerne, oder letztere allein, zuweilen aber auch nur feinere und gröbere Körnchen zu finden sind, die ungefärbt oder nur ganz wenig gefärbt erscheinen, (VIII, 6). Einzelne dicke Fasern sind von Vacuolen ganz durchsetzt, doch sind dann die dünnen Brücken von Fasersubstanz zwischen den Vacuolen zuweilen noch ganz deutlich quergestreift (VIII, 4). An anderen dicken Fasern findet sich eine ausgesprochene Zerklüftung oft in ziemlich regelmässige, sich stark färbende Abschnitte; in den (ungefärbten) Zwischenräumen findet sich, wie bei den in indifferenten Flüssigkeiten absterbenden Fasern ein feines Körner- oder Fadenwerk.

An den dünnen Fasern, die nur seltener und weit weniger ausgeprägt Zerklüftung und keinerlei Vacuolisirung erkennen lassen, fällt zunächst die Verarmung an Körnchen im Ganzen, und die Schwärzung der Körnchen auf (V, 1). In manchen Querschnitten derselben erscheinen die Körnchen fast ganz verschwunden, in anderen auf eine kleinere Zahl unregelmässig stehender feiner, meist geschwärzter Körnchen reducirt, in anderen dagegen finden sich deutlich geschwärzte grössere Tropfen. Die Fasern erscheinen dabei oft auffallend verdünnt, aber selbst in den dünnsten verfetteten Fasern erscheint öfter

die Quer- und Längsstreifung noch deutlich ausgeprägt; selbst an Fasern mit zahlreichen grösseren Fetttropfen kann man, wenigstens an fettfreien Stellen, oft die Querstreifen noch erkennen (V, 4). Auch ist oft deutlich wahrzunehmen, dass die Fetttröpfchen an den Kreuzungspunkten von Quer- und Längsstreifen liegen (III, 4). An den der Norm gegenüber chromatinärmeren Muskelkernen lässt sich an beiden Faserarten Vermehrung und Theilung doch nur in mässigem Grade erkennen. An unzweifelhaften Muskelkernen ist nirgends Mitose zu finden. P. Der Befund ist im Ganzen derselbe. Sehr schön tritt hier insbesondere die regelmässige Zerklüftung der dicken Fasern hervor (V, 6a—c) und zwar wie bei F. ausschliesslich an den Randpartien der Präparate. Minder häufig und ausgeprägt ist die Faserusur, die Physalidenbildung in den Fasern, und das Vordringen von Wanderzellen in die Fasersubstanz wahrzunehmen.

A. Von letzteren Erscheinungen ist hier gar nichts wahrzunehmen, dagegen findet sich hier eine auffällige Schrumpfung der Querschnitte der dicken Fasern, die ringsum oft von beträchtlichen Lücken umgeben sind, während die dünnen Fasern ganz dicht beisammen liegen (VI, 10). Die Zerklüftungserscheinungen, Emigration und Kernvermehrung sind auch hier sehr deutlich, die Querstreifung ist an beiden Faserarten gut erhalten, an den Querschnitten derselben ist eine von spärlichem, ungefärbt bleibendem Geäder durchsetzte fibrillenartige Punktirung zu finden. M. Das Bild unterscheidet sich hier hauptsächlich dadurch von jenen der A.-Präparate, dass in vielen Querschnitten von dünnen Fasern reichlichere, wohl den in F. erkennbaren Fetttropfen entsprechende, ungefärbt bleibende Zwischensubstanz zwischen den auffallend verdünnten Muskelsäulchen zu finden ist (VI, 2), die Querschnittsschrumpfung an den dicken Fasern dagegen fehlt. Die Querschnitte erscheinen sowohl an den dünnen, wie an den erhaltenen dicken Fasern verkleinert, in F. ist das Verhältniss der beiden Faserarten an der n. S. $7:3^1/_4$, an der g. S. $6:2^1/_4$, es erscheinen also hier die dünnen Fasern etwas stärker geschrumpft als die dicken.

An der o. E. und dem k. B. M., g. S. F., finden sich im Wesentlichen dieselben Erscheinungen wie am g. B. M., doch im Ganzen in minder ausgesprochenem Maasse. Die Muskelkerne sind hier noch lang gestreckt, und lassen mancherlei Theilungserscheinungen, aber keine Mitosen erkennen (IV, 9). Dagegen finden sich vereinzelt Mitosen, die nach ihrer Lage, sowie nach ihren Grössenverhältnissen, einerseits zu den Muskel-, anderseits zu den Capillarkernen, auf die Kerne der Capillarwand, an welcher sie liegen, bezogen werden müssen (V, 5), andere aber zwischen den Fasern, unter Zellen, die nach ihrer Lage zu benachbarten Capillaren, sowie nach ihrem Chromatingehalt und ihrer mannigfach verzogenen Gestalt als ausgewanderte farblose Blutzellen angesehen werden müssen (V, 7).

**V.** 13 Tage. Die elektrische Untersuchung ergibt einen Unterschied von $3^1/_2$ *cm* zu Ungunsten der g. S., Brustumfang an derselben um 1 *cm* geringer. Der g. B. M., g. S. ist weit blasser als normal und zuckt beim Einschneiden gar nicht, während der normale lebhaft zuckt.

G. B. M., g. S. G. Die Verarmung der dünnen Fasern an in Gold sich färbenden Körnchen ist hier noch weiter vorgeschritten und tritt namentlich an

Querschnitten sehr deutlich hervor (I, 4). Viele dünne Fasern erscheinen nur als im Ganzen schwach rosa gefärbte, structurlose Schläuche, die nur unregelmässig stehende, feine und gröbere nicht gefärbte Körnchen und zahlreiche Kerne enthalten.

F. Die Erscheinungen sind im Ganzen dieselben wie bei IV, doch finden sich in den Emigrationsheerden sehr zahlreich, ja nicht selten überwiegend rothe Blutkörperchen. Auch hier kommen an den Zellen des Zwischengewebes vereinzelt Mitosen vor, während die Muskelkerne beider Faserarten wie leicht gebläht aussehen, stark vermehrt sind und vielfach amitotische Theilung erkennen lassen. Beide Faserarten haben im Ganzen wesentlich verringerte Durchmesser, doch wechseln diese an den dicken Fasern sehr, so, dass diese vielfach wesentlich stärker geschwunden erscheinen, als die dünnen, oft aber auch verhältnissmässig noch recht gross erscheinen. Die Usur der Muskelfaser unter dem Andringen von Wanderzellen, das Eindringen dieser in die Fasern und ihre Anhäufung innerhalb des Sarcolemms tritt auch hier recht deutlich hervor (VIII, 2). Auch die Präparate aus P., A. und M. stimmen im Wesentlichen mit den analogen von IV überein; zu bemerken ist nur, dass die Querschnittsschrumpfung an den dicken Fasern in den A.-Präparaten seltener und geringer ist (VI, 7), und dass an den dünnen Fasern in denselben die Verdünnung der Muskelsäulchen sehr deutlich ist (VI, 9), sowie dass an den M.-Präparaten auch sehr auffällige Durchmesserverschiedenheiten an den dünnen Fasern zu Tage treten.

An der o. E. und am k. B. M., g. S. F. finden sich im Wesentlichen dieselben Erscheinungen, jedoch im Ganzen in geringerem Maasse, wie am g. B. M. Sehr schön prägt sich am k. B. M. die Faserusur durch andringende Wanderzellen aus (VIII, 3). Hervorzuheben ist, dass die Kerne hier noch spindelförmig und im Ganzen von normaler Structur, aber in beiden Faserarten erheblich vermehrt sind und analoge Theilungsvorgänge erkennen lassen, wie bei Inanition und Phosphorvergiftung. Die in den Schnitten vom k. B. M. zu findenden Nervenstämmchen zeigen an allen Fasern Schwund der Markscheide.

**VI.** 14 Tage. Bei der Untersuchung mit dem Inductionsapparate ergibt sich ein Unterschied von 3 *cm* zu Ungunsten, bei der Untersuchung mit dem constanten Strom ein Unterschied von 4 *El* zu Gunsten der g. S. Der Brustmuskel erscheint an der g. S. stark eingesunken, bei Messung findet sich wohl nur ein Unterschied des Brustumfanges von 1 *cm*, doch ist diese Messung, da die Brust an der g. S. hier concav ist, nicht massgebend für die Beurtheilung der Atrophie. Bei Vergleichung der Dicke der beiden g. B. M. erscheint diese an der g. S. auf die Hälfte reduzirt. Die Farbe desselben ist gelblich, seine Consistenz wesentlich vermehrt.

G. B. M., g. S., Fr.: Es finden sich viele kleine, glänzende Tröpfchen in den dünnen Fasern. F. Die Erscheinungen sind im Ganzen dieselben, wie bei IV und V, doch ist die Verminderung der Durchmesser beider Faserarten beträchtlicher und gleichmässiger. Das Verhältniss der beiden Faserarten beträgt hier an der n. S. $6^1/_2 : 3^1/_4$, an der g. S.: $4^1/_4 : 2^1/_4$. Ferner sind hier die Emigrationsheerde massiger und wohl im Zusammenhange hiemit erscheinen

die meist stark usurirten Fasern in deren Umgebung abgeplattet und concentrisch geschichtet (VII, 4). Auch die dünnen Fasern sind hier vielfach stark usurirt. An den A.-Präparaten tritt die Verdünnung der Muskelsäulchen in den dünnen Fasern noch deutlicher zu Tage, als bei V.

**VII.** 18 Tage. N. S. zuckt bei 8 *cm* und 10 *El*, g. S. bei 6 *El*, während selbst bei Rollenabstand o hier keine Zuckung erfolgt. Der Brustumfang ist an der g. S. um 1, 6 *cm* geringer, doch ist die Brust auch hier stark concav. Beim Einschneiden an der n. S. deutliche, an der g. S. keine Zuckung.

G. B. M., g. S., G.: Es finden sich an den dünnen Fasern fast gar keine gefärbte Körnchen mehr; an den Querschnitten derselben sind zumeist innenständige Kerne wahrnehmbar.

F. Die dicken Fasern bieten an den Randpartien der Präparate starke Zerklüftungserscheinungen dar, der Durchmesser ihrer Querschnitte ist meistens stärker vermindert, als jener der dünnen Fasern; an der Peripherie mancher secundärer Bündel fehlen sie ganz und scheinen durch nachrückende dünne Fasern ersetzt zu sein. An einzelnen Stellen finden sich noch einige auffallend grosse, runde Querschnitte, die nach ihrer Lage und der grösseren Zahl von Kernen in denselben den dicken Fasern zugerechnet werden müssen. Ein Theil derselben wird durch Hämatoxylin sehr stark, ein anderer sehr schwach gefärbt. Die dünnen Fasern enthalten keine Körnchen mehr, die Querstreifung tritt an denselben deutlich hervor (V, 8), zuweilen auch eine durch die Gliederung in dünne Säulchen bedingte Längsstreifung. Partien, in welchen die Querschnitte dieser Fasern kleiner sind und sich stärker färben, wechseln mit solchen ab, in denen dieselben grösser und schwächer gefärbt, wie gebläht sind. Öfter liegen grössere Gruppen von beiderlei Querschnitten in einem secundären Bündel beisammen, meistens findet sich aber innerhalb letzterer nur eine Art derselben. In beiden Faserarten finden sich zahlreiche ovoide Kerne, die im Ganzen grösser und chromatinärmer sind, als die gewöhnlichen Muskelkerne und wie gebläht aussehen. Sie enthalten gewöhnlich nur 1—3 sich nicht sehr stark färbende nucleolenartige Chromatinklümpchen und ein sehr feines, sich nicht oder wenigstens nicht deutlich färbendes Fadenwerk, das aber nur bei starker Vergrösserung (Compensations-Ocular 6—8, Apochromat 2 *mm*) und sehr scharfer Einstellung erkennbar ist, während sonst nur die Knotenpunkte dieses Fadenwerkes wie feine Körnchen wahrnehmbar sind (IV, 10b). Aneinanderlagerung der Kerne in längeren oder kürzeren Reihen, sowie Einschnürung derselben an der Peripherie, lassen rege Vermehrung derselben erkennen (IV, 1 b). Im Ganzen unterscheiden sich diese, nicht selten in Vacuolen liegenden und auf dem Querschnitt der dünnen Fasern zumeist central stehenden Kerne, sehr deutlich von den kleineren, kugeligen, chromatinreichen Kernen in den auch hier sehr zahlreichen und sehr massigen Emigrationsheerden, doch finden sich an der Peripherie letzterer mancherlei Übergänge zwischen beiden Kernarten, so dass genetische Beziehungen zwischen denselben nicht ganz sicher auszuschliessen sind. Auf dem Querschnitt der dünnen Fasern erscheint meist nur ein Kern, öfter finden sich aber auch 2—3 über denselben verstreut. Nicht selten stösst man auf kleine, glänzende Körnchen an den Fasern, die

meist isolirt, zuweilen aber auch in kleinen, kernähnlichen Häufchen beisammen liegen und, wo sie etwas grösser sind, einen gelbrothen Farbenton erkennen lassen. Die Venen sind strotzend gefüllt, Hämorrhagien ziemlich häufig. An Nervenstämmchen findet sich keine Spur der Markscheide mehr, nur einzelne geschwärzte Tropfen kommen zwischen dem Faserwerke derselben vor.

A. Die dünnen Fasern erscheinen deutlich längs- und quergestreift, die Längsstreifen sind sehr fein. Auf dem Querschnitte dieser Fasern erscheinen die dünnen fibrillenartigen Muskelsäulchen um den zumeist wie in einer Vacuole liegenden Kern concentrisch gruppirt (VII, 2), und zwar oft in einer einzigen ganz dünnen Reihe (VI, 3). Manchmal erscheint in letzterem Falle der Kern wie geschrumpft und im Ganzen gefärbt. Im Allgemeinen heben sich auch hier die schwächer gefärbten Muskelkerne von den dunkler gefärbten Kernen in den Emigrationsheerden deutlich ab (VI, 1), doch finden sich die oben beschriebenen Übergänge auch hier. Auf Längsschnitten finden sich die Kerne in den dünnen Fasern nicht selten wie in einer Art Canal aneinandergereiht (VI, 8). Auch an den dicken Fasern erscheinen die Kerne oft in Vacuolen und die Fibrillen weit auseinanderstehend (VII, 2).

M. Die Verhältnisse sind im Ganzen dieselben, wie bei den A.-Präparaten (VI, 6), insbesondere treten auch hier, die wie in einem Canal aneinander gereihten Kerne in den dünnen Fasern sehr schön hervor. Die Übereinstimmung des Farbentons zwischen den früher erwähnten glänzenden Körnchen und den Blutkörperchen ist hier recht auffallend.

O. E und k. B. M., g. S. F.: Die Fasern sind verdünnt, und zwar die dicken verhältnissmässig mehr als die dünnen, in welchen die Körnchen spärlicher und feiner sind als sonst. Es finden sich Zeichen mässiger Emigration und kleine Blutungen, sowie in beiden Faserarten Kernwucherung.

**VIII.** 35 Tage. An der n. S. erfolgt Zuckung beim Rollenabstand von 9*cm* und 8*El.*, an der g. S. selbst bei Rollenabstand o keine Zuckung, dagegen Zuckung bei 4*El.* Dicke des g. B. M. an der n. S. 1. 3*cm*, an der stark concaven g. S. $\frac{1}{2}$*cm*. Auffallende Blässe und Resistenz desselben an der g. S.

G. B. M., g. S. G.: Der Befund im Ganzen, wie bei VII, doch finden sich hier vereinzelte, nicht gefärbte Körnchen (I, 8, 9), denen auf den Schnitten aus F. vereinzelte, geschwärzte Körnchen entsprechen. Ebenso ist die Gesammtheit der Erscheinungen an den F.-Präparaten dieselbe, wie bei VII, doch sind die Emigration, die Blutungen und deren Derivate hier noch massenhafter, der Schwund, namentlich der dicken Fasern und die Kernvermehrung in beiden Faserarten noch hochgradiger. Das Vorkommen von 2—3 Kernen an den Querschnitten der dünnen Fasern ist hier sehr häufig (V, 3). Überaus häufig finden sich hier, wie bei VII, Kerne, an deren Oberfläche eine bogenförmige Furche dahin zieht, und die an der Stelle, wo diese Furche liegt, häufig vorkommende seitliche Einbuchtung des Kernes, die Vertheilung der nucleolenartigen Chromatinklümpchen auf die beiden durch die Furche geschiedenen Kerntheile, wobei zuweilen noch ein gefärbter Faden zwei Chromatinklümpchen verbindet, endlich die nahezu vollständige Sonderung der beiden Theile geben ein Bild der hier bei der Vermehrung der Muskelkerne sich vollziehenden Vorgänge

(IV, 1 a). Auch die Präparate aus A. und M. stimmen im Wesentlichen mit den bei VII beschriebenen überein (VI, 5, VII, 3). An den Längsschnitten treten die fibrillenartige Feinheit der Muskelsäulchen und die Trennung derselben durch erhebliche Zwischenräume, sowie die Kernreihen, an den Querschnitten starke Schrumpfung der dicken Fasern, sowie Sonderung der dünnen Muskelsäulchen deutlich hervor. In der Umgebung grösserer Gefässe findet sich oft reichliches Fettgewebe.

O. E., g. S., Fl. Auch hier ist die Körnelung an den dünnen Fasern und der Unterschied der beiden Faserarten an den meisten Stellen der Präparate fast verschwunden. In vielen Fasern besteht ausgesprochene Kernvermehrung, doch sind die Kerne langgestreckt und chromatinreicher als im g. B. M.

K. B. M., g. S. F.: Ausser denselben Erscheinungen, wie an der O. E. ist hier noch beträchtliche Emigration, Usur der Fasern durch die vordringenden Wanderzellen und Ansammlung dieser an Faserbruchstücken innerhalb des Sarcolemms zu beobachten, während an den entfernteren intacten Partien der betreffenden Fasern keine oder nur eine ganz geringe Kernvermehrung zu finden ist (VII, 1; VIII, 1).

Kurz zusammengefasst, stellen sich die Vorgänge an der vom Plexus axillaris bei der Haustaube versorgten Musculatur nach Resection desselben folgendermassen dar:

Elektrische Reaction: Zunächst tritt eine Abnahme der Erregbarkeit gegenüber beiden Stromesarten am g. B. M. der g. S. hervor. Am 17. Tage nach der Operation ist die Erregbarkeit für den inducirten Strom hier vermindert, jene für den galvanischen aber gesteigert. Am 18. und 26. Tage ist die Erregbarkeit für erstere Stromesart ganz erloschen, jene für die letztere gesteigert. Dabei erweist sich die KS, wie hier hinzuzufügen ist, immer noch wirksamer als die A S.

Dicke, Farbe und Consistenz der Musculatur: Innerhalb der ersten 8 Tage ist nur eine geringe Abnahme der Dicke der Musculatur, und am 8. Tage ein deutliches Blasswerden derselben zu bemerken. Vom 11. Tage an tritt beides immer stärker hervor, und am 35. Tage ist die Blässe des g. B. M., g. S. sehr auffallend, seine Dicke auf wenig mehr, als $^1/_3$ reducirt und seine Consistenz sehr vermehrt.

Reaction auf den mechanischen Reiz: Schon vom 6. Tage ab zuckte der g. B. M. beim Einschneiden an der g. S. nicht mehr.

Die Nervenstämmchen in den Schnittpräparaten aus F. liessen eine, bis zum vollständigen Schwinden der Markscheide

fortschreitende Degeneration erkennen, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchung der peripheren Nervenstümpfe in Osmium.

Die Venen in der gelähmten Musculatur sind schon vom 5. Tage ab strotzend mit Blut gefüllt und von da ab sind Zeichen von Emigration (V, 7; VII, 1—6; VIII, 1, 3), und Diapedese zu finden; vom 11. Tage ab sind in im Ganzen stetig anwachsenden Maasse Haufen ausgewanderter farbloser Blutzellen (Emigrationsheerde, VI, 1; VII, 4) und Blutungen zu finden. Die Kerne in den Emigrationsheerden und den Wanderzellen überhaupt unterscheiden sich, wo sie nicht amöboid verzogen sind, von den Muskelkernen durch kugelige Form und stärkeren Chromatingehalt im Allgemeinen deutlich, doch finden sich auch Übergangsformen, welche die Möglichkeit, dass die Kerne von in Muskelfasern eingewanderten farblosen Blutzellen zu Muskelkernen werden, nicht mit aller Sicherheit ausschliessen lassen.

Die Muskelkerne lassen in beiden Faserarten vom 5. Tage ab, Vermehrung und Theilungsvorgänge erkennen, doch ist nirgends an unzweifelhaften Muskelkernen Mitose zu finden, während solche an Zellen des Zwischengewebes vereinzelt vorkommt (V, 5, 7). Die Muskelkerne zeigen dabei zunächst noch im Ganzen die normale Form und Structur (IV, 9). Ob das unter diesen Umständen häufig zu findende amöboide Verzogensein der Kerne in Beziehung zur Kerntheilung steht, muss dahingestellt bleiben, da diese Erscheinung sich zuweilen auch an Muskelkernen der n. S. findet. Die Theilungsvorgänge sind zunächst denen bei Phosphorvergiftung und Inanition analog, und sind auch wie dort zunächst auf die dicken Fasern beschränkt.

Vom 11. Tage ab haben die Muskelkerne im g. B. M. zumeist eine ovoide Form, sind chromatinärmer, das Chromatin derselben ist im Wesentlichen auf 1—3 nucleolenartige Klumpen reduzirt, neben denen ein sehr feines, nicht deutlich gefärbtes Fadenwerk zu finden ist (IV, 10, *a*, *b*). Furchung und Einbuchtung dieser Kerne, Vertheilung der nucleolenartigen Chromatinklümpchen in die Kerntheile, Bildung kleiner Kernhäufchen oder langer Kernreihen charakterisiren die Theilungs-

vorgänge an diesen, wie gebläht aussehenden Kernen (IV, 1*a*, 1*b*). An den dünnen Muskelfasern, die sonst nur spärliche, fast ausschliesslich randständige Kerne haben, erscheinen unter diesen Umständen zahlreiche innenständige, oft central gelagerte Kerne (V, 3; VI, 1, 3, 6; VII, 2, 3). Die Frage, ob alle die letzteren von den ersteren Kernen abstammen, und welche Vorgänge dann beim Wechsel der Kernlage stattfinden, muss offen bleiben.

An den dicken Muskelfasern ist vom 6. Tage ab ausgeprägter Zerfall zu beobachten, der aber auf die der mechanischen und chemischen Schädigung in erster Reihe ausgesetzten Randpartien der Präparate beschränkt ist (V, 2; VI, 4). Die Zerfallserscheinungen sind im Ganzen dieselben, wie man sie beim Absterben durch Zerzupfen in physiologischer Kochsalzlösung isolirter Muskelfasern unter dem Mikroskop beobachten kann.

Nicht selten erscheinen dabei die Fasern im Zustande regelmässiger Zerklüftung in einzelne Abschnitte (V, 6*a*—*c*) und die ganzen Erscheinungen des Absterbens derselben, insbesondere bei Verwendung von Chrom-Osmium-Essigsäuregemisch sehr getreu fixirt. Der Querschnitt der erhaltenen dicken Fasern erscheint dabei schon vom 5. Tage ab verkleinert, und zwar erheblicher als jener der dünnen Fasern (VIII, 5). Dieses Verhalten ist auch in der späteren Zeit in der Regel festzustellen und am 35. Tage ist an den beiden Faserarten zumeist kein erheblicher Unterschied in der Dicke mehr wahrzunehmen (V, 3). Die hinsichtlich dieses Punktes angeführten Ausnahmen dürften vielleicht auf einen erheblicheren Wassergehalt der betreffenden dicken Fasern zurückzuführen sein, wofür auch die unter Umständen sehr beträchtliche Schrumpfung derselben in Alkohol geltend gemacht werden kann (VI, 7, 10; VII, 3). Vom 11. Tage ab ist ein Vordringen von Wanderzellen gegen die dicken Fasern, sowie lacunäre Usur, Vacuolisirung und Physalidenbildung an diesen zu bemerken (VII, 1, 4—6; VIII, 1—3, 6). Da diese Vorgänge am 11. Tage mit Sicherheit nur an dicken Fasern zu verfolgen sind (VII, 5, 6), hat es den Anschein, als wenn von diesen chemotactische Wirkungen ausgingen, die zu einer Zerstörung derselben durch farblose, aus dem Blute ausgewanderte Zellen

führen, die sich dabei unter Umständen in grossen Massen innerhalb des Sarcolemmas ansammeln, eine Art von Muskelzellenschläuchen bildend (VII, 1 6; VIII, 1, 2). Möglicherweise hängt hiemit die auffallende Abnahme der Zahl der dicken Fasern an der Peripherie der secundären Muskelbündel des g. B. M. in der späteren Zeit nach der Nervendurchschneidung zusammen.

An den dünnen Fasern ist von vornherein die auffallendste Erscheinung der Schwund der interstitiellen Körnchen, der schon frisch in Kochsalzlösung untersucht, weit schlagender aber noch nach der Goldbehandlung oder an Schnittpräparaten von in F. oder P. gehärteten Präparaten hervortritt (I, 4, 8, 9; V, 1—4, 8). Sowohl Fr. als in G., weit deutlicher, aber noch bei F. lässt sich erkennen, dass eine Umwandlung der Körnchen in Fett hiemit Hand in Hand geht oder vielmehr wohl dem Verschwinden derselben vorhergeht. Die Querstreifung der Fasern bleibt dabei erhalten, aber das Verschwinden derselben bei ganz schwacher Säureeinwirkung, wie hier hinzugefügt werden muss, lässt erkennen, dass die fibrilläre Substanz selbst bei dem ganzen Vorgange nicht unverändert bleibt. Die Muskelsäulchen in diesen Fasern lassen vom 11. Tage ab eine erhebliche Verdünnung erkennen (VI, 2, 3, 9) und erscheinen später, an Zahl sehr reduzirt, sowie die Kerne dieser Fasern von einer hyalinen Masse umflossen (VI, 3, 8), welche, da sie sich in Chlorgold nicht stärker färbt, mit der sonst in den Muskelfasern vorkommenden hyalinen interfibrillären Substanz nicht identificirt werden kann.

Die histologischen Veränderungen an der o. E. und dem k. B. M. sind im Wesentlichen dieselben, wie am g. B. M., doch treten sie im Ganzen schwächer und später auf.

Wie bei der Inanition und der Phosphorvergiftung ergibt sich nach dem Angeführten, auch nach der Nervenresection, ein verschiedenes Verhalten der beiden Faserarten, und wenn Grützner bei der Behauptung, dass unter diesen Umständen die »trüben« Fasern später entarten als die »hellen«, bloss den Faserschwund im Auge hatte, so liefern die angeführten Beobachtungen eine Bestätigung seiner Behauptung. Ob aber hiemit, wie er anzunehmen geneigt war, die sogenannte Ent-

artungsreaction zusammenhängt, muss wohl dahingestellt bleiben, da sich gleichzeitig auch die ausgeprägteste Veränderung an den die Hauptmasse des Muskels ausmachenden dünnen (»trüben«) Fasern vollziehen. Überdies wurde ein Kennzeichen der Entartungsreaction, das Überwiegen der Anodenwirkung bei unseren Beobachtungen ganz vermisst. Es wäre aber immerhin noch eine dankenswerthe Aufgabe, in parallelen Untersuchungen, namentlich an Muskeln, welche bloss aus der einen Fasergattung bestehen, die Veränderungen in der Structur und der elektrischen Erregbarkeit der Musculatur weiter zu verfolgen.

Nach den beschriebenen, in Fig. 1, 6, Taf. VII und 1, 2, Taf. VIII wiedergegebenen Erscheinungen, muss die Behauptung, dass durch Einwanderung von farblosen Blutzellen in das Sarcolemm Muskelzellenschläuche entstehen können, was übrigens Gussenbauer (16) und Erbkam (17) schon vor längerer Zeit angegeben haben, aufrecht erhalten werden. Die Entstehung dieser Gebilde vollzieht sich allem Anscheine nach unter lacunärer Usur der Muskelfasern, wie sie wohl zuerst von R. Volkmann beim Muskelkrebs (18), von Gussenbauer später auch bei der traumatischen Entzündung gesehen worden ist (16, S. 10, 33, 34, Fig. 1, 2).

Ob die Wanderzellen bei ihrem Vordringen in die Muskelfaser das im natürlichen Zustande vielleicht weiche Sacrolemma durchsetzen, oder ob dieses unter ihrer Thätigkeit selbst einschmilzt, muss wohl dahingestellt bleiben.

Ebenso, ob es sich bei diesem Vorgange, der an die Sarkolyse im Froschlarvenschwanz und die Zerstörung der Gewebe bei den Dipteren erinnert, nur um die Beseitigung von absterbenden Muskelfasern handelt. Ganz unwahrscheinlich wird letztere Vermuthung nicht erscheinen, wenn man erwägt, dass jener Vorgang sich zunächst auf die dicken Fasern beschränkt, welche auf den mit dem Härtungsverfahren verbundenen Eingriff hin, wie beschrieben wurde, so leicht zerfallen.

Die in der späteren Zeit in den dünnen Fasern zu findenden Zellreihen dagegen, gehen wohl in der Hauptsache aus Kerntheilungsvorgängen innerhalb der Faser hervor, wenn auch eine Betheiligung von eingewanderten Zellen nicht mit Sicherheit

auszuschliessen ist, da zu dieser Zeit auch an den dünnen Fasern lacunäre Usur und in den Emigrationsheerden Übergangsformen von den Wanderzellenkernen zu der chromatinarmen, ovoiden Muskelkernart zu beobachten sind.

Die Lagerung dieser Kerne in der Faserachse und die Gruppirung der isolirten, durch reichliche, hyaline Zwischensubstanz von einander getrennten Muskelsäulchen um den Kernstrang, welche Babinski bereits nach Nervendurchschneidung am Kaninchen beobachtet und als ein Analogon des embryonalen Muskelfasertypus bezeichnet hat (19), bedingt eine Annäherung an einen bei Mollusken und Hexapoden, sowie bei den Selachiern sehr häufigen und in der Herzmusculatur der Wirbelthiere regelmässig vorkommenden Fasertypus (2, S. 693).

Die ausserordentlich rege amitotische Kerntheilung in den Muskelfasern, die ein Schüler Flemming's (Robert) und Nauwerck jüngst auch bei Muskelverletzungen beobachtet haben, legt den Gedanken nahe, die Vorgänge bei dieser Art der Kerntheilung genauer zu studiren, doch müsste hiezu wohl ein passenderes Object, etwa die Salamandermusculatur gewählt werden. An der Taube ist das Fadenwerk im Kerne so fein, dass ein genauerer Aufschluss über seine etwaige Theilnahme an den Theilungsvorgängen im Kerne ohne weitere besondere Hilfsmittel nicht zu erwarten war.

## Schlussbemerkungen.

Aus der Gesammtheit der in den vorhergehenden Abschnitten mitgetheilten Beobachtungen geht die hohe Bedeutung des als Rest der embryonalen Bildungszelle die Zwischenräume zwischen den Fibrillen und dem Sarcolemma ausfüllenden Protoplasma für die Fibrillen selbst hervor. Je ärmer die entwickelte Muskelfaser an Protoplasma ist, desto rascher schwindet ihre fibrilläre Substanz bei der Inanition, und es dürfte wohl hiemit zusammenhängen, dass der ausschliesslich aus sehr protoplasmareichen Fasern bestehende Herzmuskel unter diesen Umständen bekanntlich weniger an Gewicht verliert, als die Skelettmusculatur.

An den protoplasmareichen Muskelfasern aber sind hiebei die ersten auffälligeren Veränderungen an den im Protoplasma derselben enthaltenen Körnchen bemerkbar, die eine Abnahme im Ganzen und einen Schwund der in ihnen enthaltenen fettigen Substanz erfahren.

Auch bei der Phosphorvergiftung und nach Nervenresection sind die ersten deutlichen Veränderungen der Faserstructur an diesen Körnchen wahrnehmbar, die in beiden Fällen verfetten, in letzterem Falle später aber ganz schwinden.

In allen drei Versuchsreihen prägen sich also die eintretenden Veränderungen im Stoffwechsel der Muskelfasern, hauptsächlich in den Veränderungen der protoplasmatischen Granula aus, womit aber durchaus nicht etwa gesagt sein soll, dass diese als die einzigen Träger der Stoffwechselvorgänge in den Muskelfasern anzusehen seien, wogegen ja schon das Vorkommen von Muskeln spricht, bei denen sie in allen Fasern sehr spärlich sind. Es scheint vielmehr, als würden die im gesammten Protoplasma sich vollziehenden Stoffwechselvorgänge an diesen Formelementen desselben, die bei den Amphibien zu gewissen Jahreszeiten auch eine Neubildung erfahren können (2, S. 686), nur sichtbar werden.

Die fibrilläre Substanz selbst aber erfährt dabei unter Erhaltung ihrer Structur eine Reduction und wohl auch eine chemische Veränderung, wie das Verschwinden der Querstreifen bei ganz schwacher Säureeinwirkung erkennen lässt.

Der Unterschied in den Lebenseigenschaften der beiden Fasern spricht sich auch darin aus, dass bei mechanischer und chemischer Schädigung nach der Nervenresection die protoplasmaarmen Fasern in viel ausgedehnterem Maasse zerfallen, sowie dass die Kernwucherung und die Aufzehrung durch Wanderzellen an ihnen früher statt hat, als an den protoplasmareichen Fasern, die in diesem Sinne wohl als widerstandsfähiger bezeichnet werden können, während wieder ein an den Muskelfasern sehr häufiger degenerativer Vorgang, die Verfettung, auf die protoplasmareichen Muskelfasern allein beschränkt bleibt, oder wenigstens nur an diesen deutlich sichtbar wird. Das starke Hervortreten der Herzverfettung bei zur Verfettung führenden Allgemeinleiden mag hiemit zusammenhängen.

Noch sei bemerkt, dass es keineswegs in unserer Absicht liegt, aus den mitgetheilten, an einer einzigen Species gemachten Beobachtungen sichere Schlüsse auf die Vorgänge bei anderen Thieren und beim Menschen unter sonst gleichen Umständen zu ziehen. Es schien aber zweckmässig, diese Vorgänge zunächst an einem passenden Objecte möglichst eingehend zu studiren. Eine Wiederholung dieser recht zeitraubenden Untersuchungen an einer grösseren Zahl verschiedenartiger Thiere wird aber erst ergeben können, in wie weit eine Verallgemeinerung der aus unseren Beobachtungen gezogenen Schlussfolgerungen zulässig ist. Ebenso muss das Verhalten der beiden Faserarten bei der Muskelregeneration weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

---

## Verzeichniss der angeführten Abhandlungen.

1. Tageblatt der 62. Naturforscherversammlung zu Heidelberg. Heidelberg 1890. S. 322.

2. Ph. Knoll. Über protoplasmaarme und protoplasmareiche Musculatur. Denkschriften der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kais. Akademie der Wissenschaften. Wien 1891. S. 633.

3. Ph. Knoll. Über Myocarditis und die übrigen Folgen der Vagussection bei Tauben. Zeitschrift für Heilkunde. Bd. 1. 1880. S. 42—47.

4. Grützner. Zur Physiologie und Histologie der Skelettmuskeln. Breslauer ärztliche Zeitschrift. 1883, S. 257.

5. Flemming. Weitere Mittheilungen zur Physiologie der Fettzelle. Archiv für mikroskopische Anatomie. Bd. 7. S. 328.

6. Gaglio. Sulle alterazioni istologiche e funzionali dei muscoli durante l'inanizione. Archivio per le scienze mediche. Vol. VII. N. 20. 1884.

7. G. R. Wagener. Über die Entstehung der Querstreifen auf den Muskeln und die davon abhängigen Erscheinungen. Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abtheilung. 1880. S. 268.

8. Kölliker. Einige Bemerkungen über die Endigungen der Hautnerven und den Bau der Muskeln. Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie. Bd. VIII. S. 319. 1857.

9. Steffan. Die kernähnlichen Gebilde des Muskelprimitivbündels J. D. Erlangen 1860.

10. Alexander Stuart. Experimentelle Untersuchungen über die fettige Entartung des Muskelgewebes. Archiv für mikroskopische Anatomie. Bd. I. 1865.

11. G. R. Wagener. Die Entstehung der Querstreifen auf den Muskeln. Pflüger's Archiv. Bd. 30. S. 521.

12. Altmann. Die Elementarorganismen und ihre Beziehungen zu den Zellen. Leipzig 1890. Taf. X.

13. Gad und Heymans. Das Myelin, die myelinhaltigen und myelinlosen Nervenfasern. Du Bois-Reymond's Archiv 1890. S. 530.

14. A. Heffter. Das Lecithin der Leber und sein Verhalten bei der Phosphorvergiftung. Archiv für experimentielle Pathologie. Bd. 28. S. 97.

15. Samuel. Das Gewebswachsthum bei Störungen der Innervation. Virchow's Archiv. Bd. 113. S. 288.

16. C. Gussenbauer. Über Veränderungen des quergestreiften Muskelgewebes bei der traumatischen Entzündung. Archiv für Chirurgie. Bd. XII. S. 1030 ff.

17. B. Erbkam. Beiträge zur Kenntniss der Degeneration und Regeneration quergestreifter Musculatur nach Quetschung. Virchow's Archiv. Bd. 79. S. 67 ff.

18. R. Volkmann. Zur Histologie des Muskelkrebses. Ebenda. Bd. 50. S. 547.

19. J. Babinski. Des modifications que présentent les muscles à la suite de la section des nerfs qui s'y rendent. Comptes rendus. T. 98. 1884. S. 51.

## Erklärung der Abbildungen.

Die römischen Ziffern zeigen die Tafeln, die arabischen die Figuren an. Wo nichts Anderes bemerkt ist, stammen die sämmtlich von der Haustaube gewonnenen Präparate vom grossen Brustmuskel her, sind in starkem Chrom-Osmium-Essigsäuregemisch gehärtet und in mit gleichen Theilen Wasser verdünntem Glycerin aufgehellt. Fig. 1—9 auf Taf. I, sind nach Goldpräparaten gezeichnet.

A. bedeutet Härtung in Alkohol, M. in Müller'scher Flüssigkeit, P. in Kleinenberg's Pikrinschwefelsäure, Hä. Färbung in Grenacher'schem Hämatoxylin, S. in Safranin, C. Aufhellung mit Origanumöl und Canadabalsam. Die am Ende jeder Figurenerklärung angeführten Ziffern und Buchstaben zeigen die angewendeten Oculare und Objectivlinsen von Zeiss an, wobei der Zusatz Ap. Apochromate bedeutet. Die zu Beginn der Figurenerklärung stehenden eingeklammerten Ziffern zeigen die Zahl, der seit dem Beginn der Nahrungsentziehung oder der Phosphorzufuhr, beziehungsweise seit der Nervendurchschneidung verstrichenen Tage an.

### I.

1. Normal. Querschnitte dünner Fasern. 3, D. D.
2. (6) Inanition. Längsschnitte dünner Fasern. Ap. 8, 8.
3. (6) » Querschnitte. 3, D.
4. (13) Nervendurchschneidung. Querschnitte dünner Fasern. 2, E.
5. (2) Phosphorvergiftung. Querschnitte. 2, E.
6. Normal. Längsschnitte dünner Fasern. 3, DD.
7. (6) Inanition. Herz. Querschnitte. 2, 1/12.
8. (35) Nervendurchschneidung. Querschnitte. 3, DD.
9. (35) » Längsschnitt. 3, DD.
10. Normal. Ap. 12, 8 *mm*.
11. » Ap. 12, 8 *mm*.
12. » A. Ap. 12, 8 *mm*.
13. » Ap. 12, 8 *mm*.
14. » A. Ap. 12, 8 *mm*.
15. » M. Ap. 12, 8 *mm*.
16. » A. Ap. 12, 8 *mm*.
17. » M. Ap. 12, 8 *mm*.

## II.

1. Normal. M. Hä. C. Ap. 12, 8 *mm.*
2. » A. Hä. C. Ap. 12, 8 *mm.*
3. (7) Inanition. 2, F.
4. (7) » 2, F.
5. (8) » Herz. A. Hä. C. 2, 1/12.
6. (8) » Herz, 2, 1/12
7. (13) » 2 F.
8. (7) » S. C. Kleiner Brustmuskel. Ap. 4, 2 *mm.*
9. (7) » S. C. Ap. 4, 2 *mm.*
10. (14) » Ap. 8. 8 *mm.*

## III.

Abgesehen von 4, stammen alle Figuren von mit Phosphor vergifteten Tauben her.

1. (23), Ap. 12, 8 *mm.*
2. (17), 3, DD.
3. (17), Herz. Ap. 4, 2 *mm.*
4. (11) Nervendurchschneidung. Ap. 6, 2 *mm.*
5. (17) Herz. 3, D.
6. (23), Ap. 12, 8 *mm.*
7. (23), Ap. 12, 8 *mm.*
8. (23), Ap. 12, 8 *mm.*
9. (2), Ap. 12, 8 *mm*

## IV.

S. C. für sämmtliche Figuren giltig.

1*a* (35); 1*b* (18), Nervendurchschneidung. Ap. 6, 2 *mm.*
2. (10) Phosphorvergiftung. Ap. 6, 2 *mm.*
3. (7) Inanition. Ap. 6, 2 *mm.*
4. (7) » Ap. 6, 2 *mm.*
5. (23) Phosphorvergiftung. 2, 1/12.
6. (7) Inanition. Ap. 6, 2 *mm.*
7. Normal. Ap. 6, 2 *mm.*
8. (7) Inanition. 2, 1/12.
9. (11) Nervendurchschneidung. Obere Extremität. Ap. 4, 2 *mm.*

10*a* (35); 10*b* (18) Nervendurchschneidung. Muskelkerne. Ap. 8, 2 *mm.*

---

Die Figuren auf Taf. V—VIII wurden sämmtlich nach Nervendurchschneidung gewonnen.

## V.

1. (11) 2, F.
2. (6) 3, B.
3. (35) Ap. 12, 8 *mm*.
4. (11) Ap. 12, 8 *mm*.
5. (11) Obere Extremität. S. C. Ap. 4, 2 *mm*.

6 *a*, *b*, *c* (11) P. Hä. C. 2, D.

7. (11) Obere Extremität. S. C. Ap. 4, 2 *mm*.
8. (18) Ap. 12, 8 *mm*.

## VI.

1. (18) A. Hä. C. Ap. 4, 8 *mm*.
2. (11) M. Hä. C. Ap. 8, 8 *mm*.
3. (18) A. Hä. C. Ap. 4, 2 *mm*.
4. (6) M. Ap. 6, 8 *mm*.
5. (35) M. Hä. C. Ap. 12, 8 *mm*.
6. (18) M. Hä. C. Ap. 12, 8 *mm*.
7. (13) A. Hä. C. Ap. 8, 8 *mm*.
8. (18) A. Hä. C. Ap. 12, 8 *mm*.
9. (13) A. Hä. C. Ap. 12, 8 *mm*.
10. (11) A. Hä. C. Ap. 6, 8 *mm*.
11. (6) A. Hä. C. Ap. 12, 8 *mm*.

## VII.

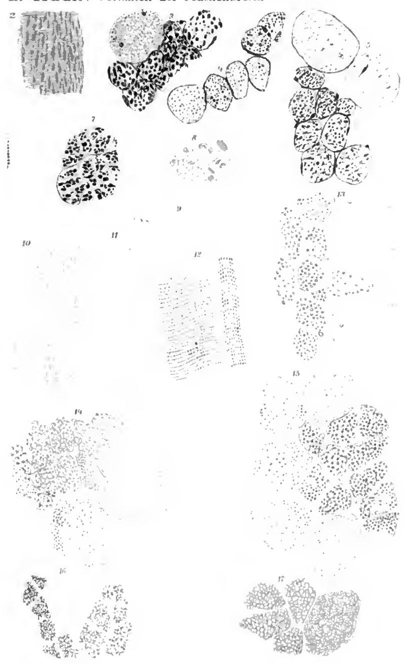
1. (35) Kleiner Brustmuskel. S. C. Ap. 12, 8 *mm*.
2. (18) A. Hä. C. Ap. 12, 8 *mm*.
3. (35) A. Hä. C. Ap. 8, 8 *mm*.
4. (14) Hä. C. 2, 1/12.

5, 6. (11) S. C. 2. F.

## VIII.

1. (35) Kleiner Brustmuskel. S. C. Ap. 4, 2 *mm*.
2. (13) S. C. Ap. 4, 2 *mm*.
3. (13) Kleiner Brustmuskel. S. C. 2, F.
4. (11) S. C. Ap. 12, 8 *mm*.
5. (5) Ap. 8, 8 *mm*.
6. (11) S. C. 2, F.

---





1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Reusch ad nat. del. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth

Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. CI. Abth. III.



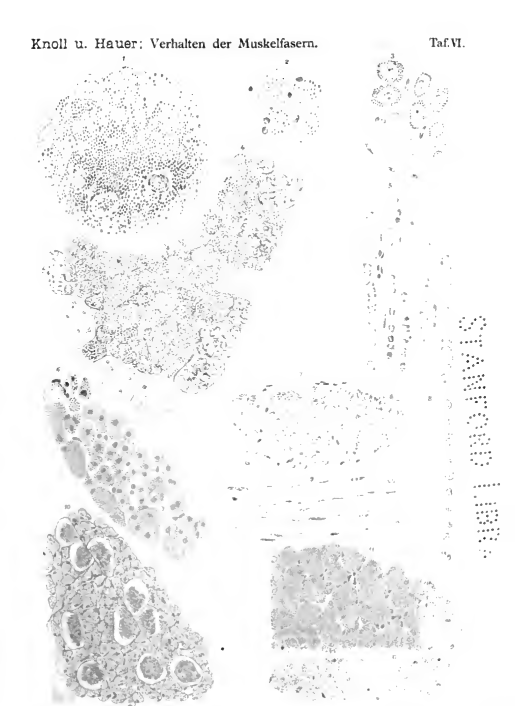






Reisek ad nat. del.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.



Jos. Heitzmann ad nat del. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.

Jos. Reisek ad nat. del. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

Jos Reisek ad nat del

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.




Jos Heisek ad nat del
Lith Anst v Th Bannwarth Wien

## XII. SITZUNG VOM 12. MAI 1892.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Hofrath Dr. J. Stefan, gibt Nachricht von dem am 5. Mai d. J. erfolgten Ableben des Ehrenmitgliedes dieser Classe im Auslande, Herrn geheimen Regierungsrath und Director Dr. August Wilhelm Hofmann in Berlin.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Se. Excellenz der k. u. k. Herr Feldmarschall-Lieutenant und Obersthofmeister Se. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Rainer setzt die kaiserliche Akademie in Kenntniss, dass Se. k. u. k. Hoheit als Curator der Akademie die diesjährige feierliche Sitzung am 30. Mai mit einer Ansprache zu eröffnen geruhen werde.

Der Secretär legt das erschienene Heft III (März 1892) des 101. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Abhandlung von Dr. G. Jaumann, Privatdocenten für Experimentalphysik und physikalische Chemie an der k. k. deutschen Universität in Prag, unter dem Titel: »Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage«.

Das c. M. Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Elektrochemische Untersuchungen« II.

Herr Prof. Dr. Josef Finger in Wien übersendet eine Abhandlung: »Über die gegenseitigen Beziehungen gewisser in der Mechanik mit Vortheil anwendbaren

Flächen zweiter Ordnung nebst Anwendungen auf Probleme der Astatik«.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger in Wien vor, betitelt: »Die Zustandsgleichung der Gase in ihrer Beziehung zu den Lösungen«.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Ch. H. A. Schellhorn, Ober-Ingenieur a. D. in Wien, mit der Aufschrift: »Beitrag zur Mechanik der Welt« vor.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Ebner überreicht eine vorläufige Mittheilung des Dr. Jos. Schaffer, Assistenten am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien: »Über Sarkolyse beim Menschen«.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Dr. Frid. Krasser: »Über die Structur des ruhenden Zellkernes«.

Ferner überreicht Herr Prof. Wiesner eine Abhandlung des Assistenten am botanischen Universitätsinstitute zu Innsbruck, Herrn A. Wagner, betitelt: »Zur Kenntniss des Blattbaues der Alpenpflanzen und dessen biologischer Bedeutung«.

## XIII. SITZUNG VOM 19. MAI 1892.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering in Prag übersendet eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung unter dem Titel: »Zur Kenntniss der Alciopiden von Messina«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von dem Privatdocenten Dr. Paul Czermak, ersten Assistenten dieses Institutes: »Über oscillatorische Entladungen«.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Herrn J. Sobotka in Zürich: »Über Krümmung und Indicatricen der Helikoide« vor.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Arbeit von Dr. Wilhelm Sigmund, d. z. suppl. Professor an der Staats-Oberrealschule in Pilsen, unter dem Titel: »Beziehungen zwischen fettspaltenden und glycosidspaltenden Fermenten«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet folgende vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (4. Fortsetzung).

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

## XIV. SITZUNG VOM 17. JUNI 1892.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 31. Mai l. J. zu Klosterneuburg erfolgten Ableben des seitherigen inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, des Herrn Hofrathes Dr. Theodor Meynert, Professor der Psychiatrie an der k. k. Universität in Wien.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die erschienenen Hefte I—II (Jänner und Februar 1892) des 101. Bandes der Abtheilungen I und III der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der niederösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen über die in der Winterperiode 1891/92 am Donaustrome im Gebiete des Kronlandes Niederösterreich und am Wiener Donaucanale stattgehabten Eisverhältnisse.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt in Prag dankt für die Zuerkennung des Ig. L. Lieben'schen Preises, und die Herren Professoren Dr. Ig. Klemenčič in Graz und Dr. Ernst Lecher in Innsbruck danken für den ihnen zu gleichen Theilen zuerkannten A. Freiherr v. Baumgartner'schen Preis.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner übergibt eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung ichthyologischen Inhaltes unter dem Titel: »Über einige neue und seltene Fischarten in den Sammlungen des k. k. naturhistorischen Hofmuseums«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Über den grössten gemeinschaftlichen Theiler«.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel in Wien übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Studien über stickstofffreie aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren« (II. Mittheilung), von Prof. H. Weidel und J. Hoff.
2. »Zur Kenntniss der Mesityl- und Mesitonsäure«, von Prof. H. Weidel und Dr. E. Hoppe.

Das c. M. Herr Hofrath E. Ludwig übersendet eine Abhandlung des Herrn Prof. F. Emich in Graz: »Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur« (II. Mittheilung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Zur Elasticität der Gase«, von P. Carl Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
2. »Die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente und Verbindungen«, von Prof. Herm. Fritz am Polytechnicum in Zürich.
3. »Über adjungirte lineare Differentialgleichungen«, von Prof. Dr. Georg Pick an der k. k. deutschen Universität in Prag.
4. »Über ein einfaches Hydrodensimeter«, von Prof. Dr. Alois Handl an der k. k. Universität in Czernowitz.

Ferner überreicht der Secretär den von den Professoren J. Luksch und J. Wolf an der k. und k. Marineakademie in Fiume vorgelegten vollständigen Bericht über die an Bord S. M.

Schiff »Pola« in den Jahren 1890 und 1891 durchgeführten physikalischen Untersuchungen im östlichen Mittelmeer.

Das w. M. Herr Prof. Friedrich Brauer bespricht die von Macquart aufgestellte Tachinarien-Gattung *Pachystylum* und weist nach, dass dieselbe wahrscheinlich identisch mit der von ihm und Herrn J. v. Bergenstamm in den Denkschriften beschriebenen Gattung *Chaetomera* sei.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung: »Über Darstellung von Crotonaldehyd«.

Ferner überreicht Herr Prof. Lieben folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über das Verhalten von Thiocarbonaten zu Phenolen«, Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz von Prof. Dr. R. Přibram und C. Glücksmann.
2. »Über die Darstellung von Aldol und Crotonaldehyd«, von W. R. Orndorff und S. B. Newburg aus Ithaka, U. S. of America.

Von Herrn Dr. C. Diener, welcher im Auftrage der akademischen Boué-Commission eine geologische Forschungsreise nach dem centralen Himalaya angetreten hat, wird ein Schreiben ddo. Almora (Kumaon), 23. Mai l. J. vorgelegt.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Fletcher, L., The optical indicatrix and the transmission of light in crystals. London, 1892, 8°.

Haeckel, Ernst, Anthropogenie oder Entwickelungsgeschichte des Menschen. Keimes- und Stammes-Geschichte. I. Theil. Keimesgeschichte oder Ontogenie; II. Theil. Stammesgeschichte oder Phylogenie. (Mit 20 Tafeln, 440 Textfiguren und 52 genetischen Tafeln.) Leipzig, 1891; 8°.

Spezia, Georgio, Sull'origine del solfo nei giacimenti solfiferi della Sicilia.

Siemens, Werner, Wissenschaftliche und technische Arbeiten. I. Band. Wissenschaftliche Abhandlungen und Vorträge. (Mit dem Bildnisse des Verfassers und 41 Abbildungen im Texte.) II. Band. Technische Arbeiten. (Mit 204 Textfiguren.) Berlin, 1891; 8°.

---

# Preisaufgabe

## für den von **A. Freiherrn v. Baumgartner** gestifteten Preis.

(Ausgeschrieben am 30. Mai 1886; erneuert am 30. Mai 1889 und am 30. Mai 1892.)

Die mathem.-naturw. Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften hat in ihrer ausserordentlichen Sitzung vom 27. Mai 1892 beschlossen, für den A. Freiherr v. Baumgartner'schen Preis folgende Aufgabe abermals zu erneuern.

Der Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und chemischer Constitution ist an einer möglichst grossen Reihe von Körpern in ähnlicher Weise zu untersuchen, wie dies Landoldt in Bezug auf Refraction und chemische Constitution ausgeführt hat; hiebei ist wo möglich nicht nur der unmittelbar sichtbare Theil des Spectrums, sondern das **ganze** Spectrum zu berücksichtigen.

Der Einsendungstermin der Concurrenzschriften ist der 31. December 1895; die Zuerkennung des Preises von 1000 fl. ö. W. findet eventuell in der feierlichen Sitzung des Jahres 1896 statt.

## XV. SITZUNG VOM 23. JUNI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft III (März 1892) des 101. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das k. und k. Reichs-Kriegs-Ministerium »Marine-Section« theilt mit, dass den Wünschen der kaiserlichen Akademie hinsichtlich der während der diesjährigen Expedition S. M. Schiffes »Pola« einzuhaltenden Route, der durchzuführenden Arbeiten und des herzustellenden Einvernehmens zwischen dem Leiter des wissenschaftlichen Stabes und dem Schiffs-Commando zu ertheilenden Instruction Rechnung getragen werden wird, und dass mit Hinblick auf die während der Campagne zu lösenden Aufgaben, die Entfernung und Ausdehnung des Arbeitsfeldes einerseits und auf die vorgeschrittene Jahreszeit anderseits, die Maximaldauer der diesjährigen Expedition mit zehn Wochen festgesetzt wurde.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung des Dr. Gustav Jäger in Wien vor, betitelt: »Zur Theorie der Flüssigkeiten«, mit dem Ersuchen des Verfassers um deren Aufnahme in die Sitzungsberichte.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Max Müller in Wien vor, welches angeblich folgende Manuscripte enthält:

1. »Project für Lenkbarmachung des Luftschiffes mit vermindertem Kraftbedürfniss bis zu 90%, benannt ‚Bugspriet-Luftschiff‘.«

2. »Zusammenstellung eines Flugapparates ohne Gasballon, ebenfalls mit Kraftverminderung bis zu 80%.«

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Archives de Sciences Biologiques, publiées par l'Institut Imp. de Médecine Expérimentale à St. Pétersbourg. Tome I. N° 1 et 2. St. Pétersbourg, 1892; 4°.

---

# Neue Studien über die Associationsbündel des Hirnmantels

von

**Theodor Meynert,**

c. M. k. Akad.

(Mit 4 Tafeln.)

**(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1892.)**

Wenngleich schon Swammerdam Mitte des 17. Jahrhunderts in der grauen Substanz des Gehirns die Zellen als geformte Körperchen wahrnahm, die er als Drüsen auslegte, so ging unter den Gehirnanatomen erst spät Friedrich Arnold die Erkenntniss der centralen Bedeutung des Gehirngrau durch seine Zusammensetzung aus Zellen auf. Weit mehr waren die Markgebilde durch die unmittelbare Aufeinanderfolge so bahnbrechender Anatomen wie Reil, Rosenthal, Burdach und Arnold selbst einer verständnissvollen Würdigung zugeführt worden. Der wichtigste Schritt geschah durch Reil's Entdeckung des Stabkranzes in der Erkenntniss von Markstrahlungen, welche vom Hirnschenkel bis zur Hirnrinde aufstiegen, welche Wahrnehmung eines in die Rindenhöhle dringenden Projectionssystems sich durch Rosenthal's systematische Untersuchungen des Hirnstammes ergänzte.

Es war vergessen, dass schon der geniale Varoli aus den senkrechten Riefen des Hirnschenkels, sowie aus den queren der Brücke das Dasein einer Hirnfaserung entziffert und ihre wesentliche Richtung im Sinne eines Projectionssystems gleichsam vorhergesagt hatte. Doch war es Reil schon klar, dass durch das Auseinanderfahren seiner radiären

Stammfaserung dieselbe, je näher der Rinde, durch Divergenz um so unzulänglicher zur Erfüllung der Höhlung der Hirnrinde werden müsse. Für die Bedeutung der radiären Projection der Nerven fand sich im Reil'schen Stammsystem noch das beste Verständniss. Dann glaubte man noch die Commissuren zwischen den Halbkugeln, den Balken und die von Eustachius schon gezeichneten, von Haller »commissura anterior« genannten Bündel als verständliche Nothwendigkeiten des Gehirnbaues für das Zusammenwirken beider Hälften zu erfassen. Das übrige Gehirnmark erledigte Reil als intermediäres Mark, Burdach als Belegungsmasse, Arnold als Ausfüllungsmasse, Benennungen, welche die Baarheit der hier niedergelegten morphologischen Kenntniss an physiologischen Gedanken ausdrücken.

Vor Friedrich Arnold war die früher nur als Verbindung der Streifenhügel betrachtete »commissura anterior« schon als eine Mantelcommissur zu dem mächtigeren corpus callosum gestellt. Der historisch umfassende Burdach belehrt uns, dass die Eintheilung in Hirnkern und in Hirnmantel von Rosenthal den Vorgängen beim Glockenguss entnommen war.

Huschke machte später darauf aufmerksam, dass der Hirnmantel nicht einen Bogen darstelle, sondern eine Spirale, indem die Basalfläche des Stirnendes von dem Schläfenende bedeckt wird.

Die Form, welche der Durchschnitt des Stabkranzes als Wurzel des Hirnmantels erhält, bestimmt Arnold weit früher, ihn mit der Ohrmuschel zu vergleichen, während wieder später Gratiolet ihn der überschlagenen Faden wegen eine Düte (cornet) nennt. Schon Reil's Abbildungen, dessen fruchtbarer Geist der Entdecker fast sämmtlicher Formen der Belegungsmasse ist, bieten mehrfach nicht die volle Treue der Naturbilder dar, so die Tab. XII im XI. Bande von Reil's Archiv mit der Darstellung des Hakenbündels und des Bogenbündels. Auch Arnold's berühmte »Icones anatomicae« zeigen noch den Irrthum gleich Reil, das etwa der Spindelwindung entsprechende untere Längsbündel von einer Umbeugung des Stabkranzes abzuleiten. Arnold gibt aber, nach Burdach's Beispiel, später diesen Irrthum auf. Luys, der

in seinen Abbildungen vom Princip der Naturtreue eigentlich gar nicht geleitet ist, bildete den fasciculus longitudinalis weit richtiger ab (Recherches sur le système nerveux cerebrospinal, tab. XXVIII, fig. 2, *l*), doch bleibt es unrichtig, wenn er dieses Längsbündel aus parallelen, gleich langen Fasern bestehen lässt. Arnold ist für die richtige Auffassung durch die Benennung »fibrae propriae corticis« massgebend, indem er diese als Fasersysteme betrachtet, deren beide Enden sich in verschiedenen Stellen der Rinde befinden; die kürzesten derselben verbinden je zwei Nachbarwindungen um ihre Furche herum U-förmig. In arithmetischer Progression verlaufen längere »fibrae propriae«, um die Distanz zwischen einer ersten und dritten, ersten und vierten, zweiten und vierten Windung zu durchlaufen. Längere Bündel bestehen nicht aus gleich langen Fasern, sondern erwachsen nur durch Tangenten ungleich langer Fasern. So besteht auch das untere Längsbündel zwischen Hinterhauptspitze und Schläfenspitze keineswegs aus gleich langen Fasern, wie Arnold's Tab. X zu ergeben scheint. (Meynert, Psychiatrie, p. 38, Fig. 18, *L* i.)

Es fordert uns nun gebieterisch auf, den Nervenzellen der Rinde Erregungszustände zuzuschreiben, die ihnen von der Aussenwelt durch die Projectionsbahnen mit einer Nachdauer zugeführt werden, weil die Projectionsfasern Nervenleitungen dieser Richtung sind. Das Mark der Fibrae propriae der Rinde ist nun auch leitende Substanz, seine Leitung führt aber nicht zur Aussenwelt, sondern von einer Rindenstelle zur andern. Sowie sie nun anatomische Verbindungen der Rindenstellen sind, werden an sie physiologische Beziehungen derselben Rindenstellen geknüpft sein, und der Inhalt dieser Beziehungen ist die Verknüpfung der von aussen an verschiedene Rindenstellen übertragenen lebendigen Kraft in Wahrnehmung und Gedächtniss. Dieses Axiom der bescheidensten exacten Denkfähigkeit über den Gehirnbau knüpft den functionellen Namen Associationssysteme an den anatomischen »Fibrae propriae« corticis an. Auch die Mantelcommissuren verdienen den Namen »Fibrae propriae« der Rinde.

Diese Mittheilungen sollen dem heutigen anatomischen Standpunkt der Erkenntniss beider angehören.

Zunächst verbinden die Associationssysteme differente Stellen der Hirnrinde derselben Hirnhälfte wahrscheinlich so reichhaltig, dass nicht zwei in der Quere, der Länge oder Höhe, also in irgend einer Dimension zusammenstellbare Rindenpunkte physiologisch unverbunden bleiben. Zur Anknüpfung meiner Darstellung stelle ich unter Bereicherung durch früher nicht betonte Thatsachen Fig. 19 meiner Psychiatrie als Fig. 1 heran.

An der äusseren Hemisphärenfläche liegt der hintere Rand der basalen Stirnwindungen und der vordere Rand der Schläfenspitze sich so nahe, dass sie durch hakenförmig scharf gebogene Bündel (f. unc.) verbunden werden. (Hakenbündel, Fasciculi uncinati). Dass die Oberfläche des Linsenkernes glatt erscheint, ist eine Nachfolge des Reil'schen Irrthums, und aus Fig. 3 ist die Irrthümlichkeit leicht ersichtlich. Diese scharf gekrümmten Bündel bilden, unter der Rinde des Fusses der Insel hinweglaufend, nur den vorderen Rand eines Systems von Fibrae propriae, welche gegenüberliegende Punkte der oberen und der unteren Lippe der Sylvischen Spalte, des Operculum und der oberen Schläfewindung unter der Inselrinde weg miteinander vereinen. f. unc. Die sogenannten Fasciculi uncinati beschreiben, je weiter die vereinigten Punkte auseinander rücken, das ist vom Fuss der Insel längs der Sylvischen Spalte aufwärts, immer flachere, nach vorn unten offene Bogen, welche, wenn Stirn- und Schläfenende zur Ebene der Sylvischen Grube zusammenflossen, zu geradlinigen Fibrae propriae rectae Fig. 1 f. pr. r. werden. Es gibt keinen nach oben convexen Fasciculus uncinatus mehr, sobald seine Bündel nicht mehr am kürzesten Rande des Hemisphärenbogens, sondern hinter demselben und nach Abblätterung der Inselwindungen und ihres Markes in der Vormauer, welche jetzt den Boden der Sylvischen Grube bildet, verlaufen. Der Verlauf der Bündel wird nun stumpfwinkelig (Fig. 3) und wendet den Hakenbündeln den Rücken, mit nach oben offenem Winkel, während die Bogen jener nach vorne offen waren. (Fig. 1 f. unc.). Der tiefere Bogen der Sylvischen Grube, welchen diese Fibrae propriae durchlaufen, die Vormauer zeigt sich wellenförmig gekrümmt, den Fächer der darüber liegenden

Inselwindungen nachahmend. Dieser Grund der Fossa Sylvii bleibt convex durch den äusseren Knoten des Linsenkernes, von dem sich fortwährend Mark der äusseren Kapsel abheben lässt, das offenbar aus zwei Lagen besteht. Die äussere lässt noch winkelige Bänder des Associationssystemes erkennen, die innere aber geht in das Putamen des Linsenkernes ein, und es ist ein von Reil stammender Irrthum, die äussere Kapsel sei vom Linsenkerne glatt abzuschälen. Seine Aussenfläche ist nur glatt, solange sich noch Blätter von der äusseren Kapsel aus dem sogenannten Fasciculus uncinatus abspalten lassen. Sucht man jedoch deren innerstes Blatt abzulösen, so wird der Linsenkern rauh, weil durch die Verwachsung mit diesem Blatte angebrochen. Figur 2 zeigt die Einstrahlung der Kapsel in den Linsenkern *ce*, in dessen Innerem sich die feinen Eintrittsbündel oft an die lamina medullaris externa stossen (lam. med.), sie auch durchsetzen und Geflechte mit ihr bilden.

In Fig. 1 zeigt die Präparation innerhalb der Stirnscheitelwölbung der äusseren Halbkugelfläche die Windungsfurchen durch Abschälen der Rinde von ihren Fibrae propriae als concentrisch gefaserte Halbrohre, und dazwischen liegen die Markkämme der Windungskuppen aus Projections- und Balkenbündelsystemen. Diese Windungsfurchen und Kämme ruhen auf einem tieferen und breiteren Thalboden, um Schnopfhagen einen Ausdruck zu entlehnen, continuirlicher Querbündel, welche aus den Windungen des medialen Hemisphärenrandes sich auf dem kürzesten Wege als nach oben flach concave Associationsbogen unter den Windungen der Convexität weg zum äusseren Rande des Stirnscheitelhirnes begeben.

Diese Bündel sind nicht Balkenbündel wegen ihrer queren Lage, denn sie streben keiner gedachten Mitte ihrer Länge zu, sondern fliessen von medialen Windungen nach aussen; sie würden den Namen der queren Grundbündel verdienen und ergänzen die langläufigen Associationssysteme der Geraden- und der Höhenrichtung gleichsam in der dritten Dimension.

Durch den schon erwähnten Abbruch der Convexitätswindungen tritt der Fasciculus arcuatus Reil's zu Tage, von Burdach und Arnold das äussere Gegenstück des

Fasciculus fornicatus genannt. Er zieht im Windungsbogen auf weiterem Wege als die Fasciculi uncinati vom Stirnschenkel bis zum Schläfenschenkel des Mantels (Fig. 1*f.* arc.).

Er tritt aus dem hinteren Schenkel des Bogens der Übergangswindung hervor (Fig. 1), weiter nach vorne reicht er nicht und zieht dann die Sylvische Grube, welche durch Entfernung der Inselrinde der oberen Rindenfläche der ersten Schläfenwindung, sowie des Klappdeckels weit und tief geworden ist, in nach vorne weit offenem Bogen, bis zur Spitze des Schläfelappens. Sein Beginn im Marke der Übergangswindung ist noch dürftig, innerhalb seiner Scheitellänge aber wächst er mächtig an (Fig. 3, Fig. 4*fa*), gibt aber viel von seiner Masse in den Hinterhauptslappen ab (Fig. 4*ao*, Fig. 6*fao*) und erschöpft sich durch Markabgabe theils ziemlich queren Verlaufes (Fig. 6*a'*), theils langläufig in den ersten beiden Schläfenwindungen (Fig. 1).

Ich habe diese Verhältnisse getreuer als die Vorgänger in meiner Psychiatrie als Figur 19, S. 40, abbilden lassen, im dortigen Texte aber einen noch weiter im Stirnlappen durchführbaren Verfolg vorausgesetzt, welcher eine irrthümliche Annahme wäre.

Wenn auch abgeneigt, in der Terminologie zu neuern, scheint es mir dennoch angezeigt, die Associationssysteme der Convexität des Hirnmantels durch das Schlagwort eines Terminus anschaulicher zu machen. Wenn diese Hirnregion in ihrer ersten Anlage durch Bildung der Sylvischen Grube in ein inneres Gebiet dieses Namens und ein umgebendes Gebiet des noch windungslosen Rindenbogens zerfällt, an dem sich stirnwärts der Riechlappen vorbläht, so verdient der Fasciculus arcuatus mit seinen Strahlungen die Benennung des Markbogens, während der Name Hakenbündel nur ganz theilweise passt und durch den Namen Associationssystem der Sylvischen Grube füglich ersetzt wird.

In Fig. 3 ergibt sich der Umstand, dass die Blätter des Markbogens das System der Sylvischen Grube keineswegs abgrenzen, sondern einerseits das innere Gebiet desselben über dem Linsenkern und seinem Associationsmark frei lassen, andererseits aber die darüber, dahinter und darunter liegenden



Gebiete mit ihm theilen, welche doppelte Besetzung dieser Gebiete durch eine Durchflechtung beider Associationssysteme ermöglicht wird, in welcher die beiderseitigen blattartigen Bündel keineswegs sich mit der Regelmässigkeit von Schuss und Einschlag eines Gewebes in einander flechten, sondern an geeigneten Stellen sich oft gröber durchsetzen, um dickere oder dünne Schichten nur den Markbündeln oder denen des Systems der Sylvischen Grube zu überlassen, so dass die feine, kunstgemässe Abschälung einem grossen Wechsel in der Form des Flechtwerkes begegnet. Die Abbildung zeigt nur ein vorderes Fragment des Markbogens (Fig. 3*fa*), dessen hinterer Bruch blätterige Lockerheit darstellt und aus Windungen der Scheitelrinde herabziehende lange zur Durchflechtung sich eignende Blätter aufnimmt (Fig. 3 *h'*). Der hintere Rand einzelner Blätterfascikel lenkt in die Flucht der hinteren Schenkel *h* stumpfer Winkel eines blätterigen Markes ein, welches Associationen zwischen jenen Scheitelwindungen und Stirnwindungen, jedenfalls noch vorderhalb der Übergangswindung vermittelt. Längere Strahlungen ziehen aus dem Hinterhauptslappen nach vorne, (Fig. 3*occ*), andere gehören dem Schläfelappen an. (*Sa*, *Tp*.) Die weitgreifenden Sylvischen Bündel zerfallen in hintere (*Sp*), nach unten convexe zum Scheitellappen, in mittlere (*Sm*), geradlinige, welche sich stirnwärts und hinterhauptwärts entbündeln und in nach oben convexe (*Sa*), auf kürzerem Wege aber nach rückwärts einer tieferen Schicht angehörend, als die Markstrahlungen des Fasciculus arcuatus, Stirnlappen und Schläfelappen verbindend. Letztere beide Formen sind in der Mitte strangförmig und diese Mitte wird von den Autoren nicht ganz glücklich noch als Hakenbündel bezeichnet.

Es war in der Bildebene von Fig. 1 noch der Antheil einer Mantelcommissur zu beachten, welcher sofort erschöpfend gedacht wird.

Ganz im Anschluss an die hinteren Schenkel der stumpfwinkeligen Antheile des Associationssystems der Sylvischen Grube schliesst sich an ihren unteren Rand die Entbündelung der vorderen Commissur, von welcher schon Rolando, Malacarne, Carus, Schönlein und Luys meinten, dass

sie mit Fasern gemischt sei, welche ihr als Mantelcommissur nach vorne eine Commissur der Riechlappen anfügen.

Ich habe in meiner Arbeit »Über das Gehirn der Säugethiere« in Stricker's Lehre von den Geweben 1870 und in der »Psychiatrie« 1884 dieses Verhältniss der unteren Bündel der vorderen Commissur an durchsichtigen carminisirten Abschnitten an Menschen und Säugern klargestellt und gezeigt, wie der Riechlappenantheil der Commissur beim Menschen am schwächsten entwickelt, bei Hunden dagegen an Mächtigkeit deren Mantelantheil übertreffe, parallel gehend der in beiden Fällen so ungleichen Mächtigkeit der Riechlappen. Meine Darstellung ist später von Ganser, es ist mir nicht erinnerlich, mit welcher Abänderung im »Archiv für Psychiatrie und Nervenkrankheiten« wiederholt worden. Bezüglich des Mantelantheils, der für die meisten Autoren die ganze Commissur vorstellte, erkannte nur Burdach eine Hinterhauptstrahlung neben der Strahlung in den Schläfelappen an, welchen Burdach'schen Zusammenhang mit der Hinterhauptsrinde ich an carminisirten Horizontalabschnitten durch Affengehirne sicherstellte. Doch gehörte auch mir die Schläfelappenstrahlung, welche ein Irrthum ist, zu den zweifellosesten Thatsachen.

Da deckte 1886 im Laboratorium des bedeutendsten Arbeiters unter den Psychiatern Deutschlands, des bahnbrechenden Flechsig, ein Fund des Herrn Dr. Popoff an einem ihm von seinem Lehrer übergebenen Präparate einen neuen Gesichtspunkt für die Anatomie der vorderen Commissur auf. Dies regte mich zu einer diesen Gesichtspunkt verfolgenden Präparation an, deren anatomisches Resultat in Fig. 4 naturgetreu dargestellt ist.

Das von Flechsig in Müller'scher Flüssigkeit erhärtete Gehirn zeigte an der Basis die beiden Zungenwindungen des Hinterhauptlappens erweicht (siehe: Neurologisches Centralblatt von Mendel, V. Jahrgang, Nr. 22).

Die Erweichung drang durch die Dicke der Hemisphäre bis in das Hinterhorn ein und erstreckte sich seitlich noch auf den hinteren Theil der Spindelwindung. Ursache der Erweichung war atheromatöse Degeneration mit verstopfender

Thrombose in den Hinterhauptslappen. Durch secundäre Degeneration zeigte sich graue Entartung aller Fasern der vorderen Mantelcommissur sammt ihrem Mittelstück.

Sonstige Erweichungsherde boten die hintere Fläche der hinteren Kleinhirnhälfte und das Pulvinar des Sehhügels, ohne dass letzterer Herd auch nur in die Nähe des hinteren Schenkels der vorderen Commissur reichte. An den sonst von den Autoren mit der Commissur in Verbindung gesetzten Manteltheilen, dem Schläfe- und Stammlappen, zeigte sich keine Veränderung. Diesem Befunde glich noch ein zweiter, von Flechsig untersuchter Fall, in welchem dieselben Hinterhauptswindungen halbseitig erweicht und die vordere Commisur halbseitig grau degenerirt waren.

Es lag nun kein Erweis nutritiver Abhängigkeit der vorderen Commissur vom Schläfelappen, wohl aber ein solcher zweimal für den Hinterhauptlappen vor. Ich untersuchte nochmals meine Abfaserungs- und meine frontalen durchsichtigen Schnittpräparate über die vordere Commissur und musste gestehen, dass die so klaren Verfolgungen derselben in den Schläfelappen nirgends bis zur Rinde geführt waren, sondern überall noch Bedeckung durch anderes Mark, das zwischen Schläfe- und Hinterhauptlappen verlief, statthatte. In Fig. 4 zeigt sich das Mittelstück der vorderen Commissur aus der basalen Masse des Linsenkernes glatt herausgeschält, geht aus einer mittleren drehrunden Form in eine seitlichere plattere (Fig. 4 *ca*) über, welche sich im Schläfelappen zu einer dreieckigen Bündelplatte verbreitert. Theilt man die Bündel in obere *a*, mittlere *b* und untere *c*, so laufen die oberen am geradesten der Hinterhauptspitze zu, die mittleren steigen im Schläfelappen abwärts und biegen stumpfwinkelig sich gegen die Occipitalspitze um, die unteren Bündel krümmen sich aber zuerst der Spitze des Schläfelappens zu, dann nach rückwärts und bilden eine untere Fläche der hinteren seitlichen Arme der vorderen Commissur, so dass dieselbe, nachdem sie vom mittleren drehrunden Strange sich zu einem platten Mark verbreitert hatte, dem Hinterhaupte wieder als ein Strang, der dreikantig erscheint (tet. Fig. 4) zustrebt, woraus zu schliessen, dass sie sich dort in keiner sehr grossen Rinden-

fläche ausbreitet. Dies wäre vollkommen erklärlich, wenn wirklich nur die beiden Zungenwindungen ihr angehörten, wofür zweimal das Degenerationsergebniss als Beweis eintritt.

Gedenkt man weiterhin der Beschreibung, welche Burdach von dem Mittelstücke der vorderen Commissur macht, dass ihre Bündel sich strickartig übereinander drehen, so ist sie keine Commissur in dem Sinne, dass die Enden ihrer Faserbogen identische Stellen symmetrischer Rindengebiete miteinander verbinden. Soweit die Bündel der vorderen Commissur aus der Rinde des Riechlappens in die Rinde des Hinterhauptlappens wahrscheinlich gekreuzt verlaufen, und daher Rinde mit Rinde durch ihre beiden Enden geweblich verbinden, functionell aber nothwendig deren Erregungszustände verknüpfen, so sind die Fasern der vorderen Commissur, wenn auch nicht ihrer ganzen Zahl nach, als Associationssystem zu betrachten, welche, um einen Ausdruck Schnopfhagen's über eine andere Mantelcommissur vorweg zu nehmen, in gekreuztem Verlaufe differente Rindenstellen beider Hemisphären associiren. Die vordere Commissur enthält aber ausserdem, und wohl überwiegend, Bündel, welche Hinterhauptrinde mit Hinterhauptrinde und Riechlappen mit Riechlappen verbinden. Von diesen Antheilen derselben könnte die bisherige Auffassung als Verbindungsfasern symmetrischer Stellen insoferne auch weiterhin gelten, als keine andere wahrscheinlicher erscheint.

Beim Menschen wären die Riechlappenbündel viel zu wenige, um der Commissur gekreuzt für die Bündel im Hirnmantel auszureichen und bei Thieren, dem Hunde, noch mehr dem Meerschweinchen reichten die vorderen Commissurenbündel für die schwachen Hemisphären durchaus nicht hin, um den mächtigen Zuzug, den der Riechlappen zur Commissur leistet, als gekreuzte Fortsetzung zu bestreiten.

Die gegebene Darstellung und Bedeutung der vorderen Commissur als ein gekreuzter Antheil des Associationssystemes führt das Interesse dieser Arbeit weiter zu einem Verständniss bringenden Parallelismus mit der grossen Mantelcommissur,

dem Balken. Ohne die ganze ziemlich reichhaltige neueste Literatur über dieses verwickelte, vielfach strittige Marksystem zu erschöpfen, finde ich eben vom Standpunkt einer Würdigung der Assocationssysteme von fast erschöpfender Bedeutung die eine hervorragende Arbeit, »die Entstehung der Windungen des Grosshirnes« von Dr. F. Schnopfhagen, am nöthigsten hervorzuheben, dem forschungseifrigen Oberarzt der Irrenanstalt Niedernhart, veröffentlicht in den Jahrbüchern für Psychiatrie 1890.

Arnold zählt in seinen Bemerkungen über den Bau des Hirnes und Rückenmarkes, sowie in seiner »Anatomie des Menschen« 2. Band, 2. Abtheilung, 1851 als besondere Anordnungen oder Lagen, welche mit dem Knie, dem Körper und dem Wulst des Balkens zusammenhängen, auf: 1. Die hintere oder grosse Zange, 2. die Tapete, 3. den Bogen fasciculus arcuatus, 4. die äussere Kapsel, und 5. die vordere oder kleine Zange und fügt hinzu: »Der Zusammenhang von der ersten, zweiten und fünften Formation mit dem Balkenstamm ist unverkennbar und leicht nachzuweisen; der der dritten und vierten aber setzt der Nachforschung viele Schwierigkeiten entgegen und wird erst klar, wenn man von innen und aussen die Untersuchung vornimmt.«

Ich möchte die mit dem Balkenkörper zusammenhängenden Bündelformen noch um die durchflochtenen Bündel vermehren, (Meynert: »Vom Gehirne der Säugethiere« in Stricker's Lehre von den Geweben, p. 718), welche den Gyrus fornicatus mit einem zweiten Projectionssystem ausstatten. Das eine Projectionsbündel der Bogenwindung geht vom Ammonshorn aus und stellt das Gewölbe dar, welches nach seiner basalen Umbeugung im Corpus mammillare als aufsteigender Gewölbsschenkel (den von Gudden als Fund Vicq d'Azyr's hervorgehoben und anders aufgefasst hat) in einem Ursprungsganglion der Haube des Hirnschenkels, im Sehhügel, Fig. 2 *Ta*, *ca* Tuberculum anterius, crus adscendens endigt. Die durchflochtenen Bündel gehen aus der Rinde des Cingulum reichlich das Knie durchsetzend, sparsamer durch den eigentlichen Balkenkörper, abermals reichlich in fontainenartigen Zügen durch das Splenium hindurch, um als Mark des Septum pellucidum zu verlaufen und sich convergirend

zum pedunculus septi als Projectionsbündel der Rinde des Cingulum zu vereinigen, welches aber nicht wie das Ammonshorn (durch den Thalamus) in die Haube, in die hintere Bahn des Stammes verläuft, sondern in ein Ganglion der vorderen Bahn, in den Kopf des geschweiften Kernes, in die Substanz über der Lamina perforata anterior.

Aber diese beiden Formationen, das Ammonshorn und der basale Theil des Streifenhügelkopfes, in welchem das Mark des Trigonum olfactorium aufsteigt und endigt, aus welchem die Riechlappen-Antheile der vorderen Commissur entspringen, gehören dem Geruchssinne an.

Ich habe bisher eine Anschauung über den Balken festgehalten, vermöge deren beide Enden jeder Balkenfaser symmetrische Stellen der Hemisphärenrinde verknüpfen. Die abweichenden Anschauungen von Foville schienen mir durch seine Präparationsmethode nicht gestützt; er wollte die mit der inneren Kapsel behaupteten Zusammenhänge und Kreuzungen in der Mitte des Balkens an Auseinanderfaserung des Balkenquerdurchschnitts darlegen, welche Methode mir nur zu ganz trüben Resultaten geeignet schien. Wegen Präparationsmängeln konnte mir auch Gratiolet's ähnliche Anschauung über den Balken (Tab. XXV, Fig. 7) nicht einleuchten. Schnopfhagen verfolgt seine Untersuchung in gleich vollendeter Technik an Abfaserungen und an durchsichtigen mit Goldchlorid und Chlorpalladium behandelten Abschnitten.

Ich muss bemerken, dass ich durch Arnold's Bemerkungen auf einen Lapsus meiner Lectüre Burdach's aufmerksam wurde, der schon auf strickförmige Verdrehung von Balkenbündeln aufmerksam macht, woraus ebenso, wie aus der strickförmigen Drehung am Körper der vorderen Commissur auf Nicht-Identität der beiden Endigungsstellen einer Balkenfaser angehörigen Rindentheile zu schliessen war. Schnopfhagen zeigt mit höchster Klarheit an durchsichtigen Abschnitten des Balkenkörpers, sowohl die strickförmige Drehung seiner Bündel als die Lageveränderung anderer, welche links dorsal in den Balken eintreten und rechts basal aus demselben austreten. Weil die vortreffliche Arbeit des psychiatrischen Collegen im Original gewürdigt werden muss, beschränke ich mich darauf,

sein Resultat über den Balken im Wortlaut wiederzugeben, „dass die Balkenfasern durchaus nicht, wie bisher angenommen wurde, nur gleichnamige und gleichwerthige Stellen der beiden Hemisphären miteinander verbinden, sondern, dass durch sie die Verbindung zwischen örtlich und functionell ganz verschiedenen Abschnitten beider Hemisphären hergestellt wird." Anderenorts sagt er: „dass durch dieses mächtigste gekreuzte Associationssystem des Gehirnes beide Hirnhälften erst zur vollendeten functionellen Einheit gestaltet werden."

Die Analogie des Verlaufes und der Verbreitungsweise der vorderen Commissur mit dem Balken gibt schon ältern genetischen Anschauungen Berechtigung, welche die vordere Commissur nur als einen von der Balkenbildung losgelösten Antheil auffassen (Tiedemann). Ich möchte nun über die beiden schwierigen Antheile der Balkenbildung nicht unbetheiligt hinweggehen, welche Arnold in dessen Zusammenhängen mit dem Stammlappen, d. i. den Inselwindungen und der äusseren Kapsel, sowie in der Auffassung des Fasciculus arcuatus als Balkenantheile hervorhebt. Auch hierüber sucht Schnopfhagen's Arbeit die bisher vermisste Klarheit zu verbreiten. Dieser Versuch tritt uns sehr berechtigt entgegen, indem er an durchsichtigen, vergoldeten Abschnitten auch das Feinste des Hemisphären-Markes entwirren will, in dessen Bau diese Methode bisher weniger eingedrungen ist, gleichzeitig aber diese für leichter verständliche Bilder so allgemeine Schnittmethode durch Abfaserungen des Markes ergänzt, welche für weittragende Zusammenhänge beweisender ist. Was nun den Zusammenhang des Balkens mit der Sylvischen Grube anbelangt, so geht das Balkenknie (Fig. 5 *B*) vor den Köpfen der geschwänzten Kerne (Fig. 5 *Nc*) basalwärts und vom Knie aus wird der Schnabel des Balkens *R* rückläufig und kommt vor der Endplatte zwischen die Basis der geschwänzten Kerne zu liegen. Besser gesagt, ruhen diese *Nc* auf queren Strahlungen des Balkenschnabels von diesen überzogen (Fig. 5 *fcc*). Seitlich (bei *I*) ist das erste Glied des Linsenkernes mit dem Kopf des Streifenhügels confluent. Es wäre als Gedankengang

consequent, zu meinen: die basalen Balkenstrahlungen schlügen sich gleich in Continuität vom Kopf des Streifenhügels auf die Aussenfläche des Linsenkernes über und bildeten Burdach's äussere Kapsel. Der Bau ist aber hier verwickelter, als die Voraussetzung. Zwischen den Linsenkern und die Inselwindungen drängt sich die Vormauer und das Associationsmark der Sylvischen Grube ein, welches Figur 3 dargestellt hat, und jenes Mark des Balkens setzt sich nicht über den Linsenkern als äussere Kapsel fort, sondern betritt die Sylvische Grube als Mark von Inselwindungen (Fig 5 *I*), was ich mit Sicherheit sah, ohne daraufhin zu behaupten, das Mark der Insel wäre reicher an Balkenfasern, als die Gehirnwindungen überhaupt. Dass die so klar vorliegenden nach aussen zur Sylvischen Grube gewendeten Balkenfasern mit den Hakenbündeln durchflochten wären, kann ich Schnopfhagen nicht bestätigen, sondern die Entbündelung des Hakenbündels im Boden der Sylvischen Grube von Reil liegt um eine Schichte tiefer, durchsetzt die Vormauer und bildet unter ihr noch eine Markschichte, welche man vom Linsenkern anscheinend glatt abziehen kann. Es ist aber Täuschung, in dieser abziehbaren Schichte die Oberfläche des Linsenkernes zu sehen. Dieselbe ist von einer dünnen Marklage noch bedeckt, die dem Associationssystem nicht angehört, aus fächerförmig nach der Linsenkernbasis convergirenden Bändern besteht (Fig. 6 *Ce*) und nur rauh wegen Anhaftens von Ganglienmasse zu entfernen ist. Wenn der Autor, welcher die äussere Kapsel vom Balken ableitet, Arnold es der Schwierigkeit dieses Nachweises wegen, begreiflich findet, dass Reil die äussere Kapsel vom Hakenbündel, Burdach dieselbe von der Stammfaserung ableite, so wage ich es nicht, Arnold ganz Unrecht zu geben und das Vorhandensein von Balkenfasern schlechthin abzuweisen, jedenfalls aber hat Reil und auch Burdach richtig gesehen, was auch Taf. XXIV, Fig. 2, l. c. Luys bestätigt, wenn er gleich schematisch im Inselmark verticale Balkenfasern annimmt. Die äussere Kapsel gehört zu den Associationssystemen der Sylvischen Grube, im Sinne des Ersteren den Hakenbündeln zu; Fig.6 f. f. S. Wie Fig.2 zeigt, hat Burdach vollkommen recht, wenngleich nur bezüglich der innersten Schichten derselben, dass sie sich in ein

Blatt an der Oberfläche des Linsenkernes zusammenfinden, welches im Sinne der Projectionssysteme sich mit dem Ganglion durch Einstrahlung feiner Bündel verbindet.

Was nun Schnopfhagen's durchsichtige Abschnitte betrifft, so kommen für die Balkenverbindungen Fig. 14—17 in Betracht, ohne volle Klarheit zu bringen. In Fig. 14 haben die Balkenbündel sich mit den Stabkranzbündeln bereits vor dem Zusammenhang mit der äussern Kapsel gekreuzt und alle Autoren stimmen überein, wie schwer nach dieser Kreuzung Stammbündel und Balkenbündel zu scheiden sind. Die äussere Kapsel haftet aber in kurzbündeligem Eindringen, besonders nach vorne, im Linsenkern, was der sicherste Charakter der Stammbündelung ist.

In Fig. 15 ist der Lauf der Balkenfasern durch die von formlosem Bindegewebe geblähte breite Vormauersubstanz auseinander gedrängt und was in die Inselrinde gelangt, zeigt eine so lange Fasercontinuität vom Balken her in der dünnsten Vertheilung, dass Täuschungen leicht zu Stande kommen, und die Fasern sind so schütter im Vergleich zu dem radiären Markeinbruch in andere Windungen, dass die Unmittelbarkeit des Bildes viel Zweifel zulässt. Man muss erwägen, dass hier dieselben mehrfachen Fasern in Continuität Lager von so verschiedenen Härten und Spannungen, wie Hemisphärenmark, Vormauersubstanz und Rindengewebe durchmessen haben müssten. Die Ungunst von durchsichtigen Abschnitten für Darstellung von längeren Markbahnen liegt darin, dass allzumeist nicht längere Verlaufstücke, sondern nur kurze Schrägabschnitte erscheinen. Das Eindringen von Stammstrahlung in die Inselwindungen ist auch von Arnold so weit zugegeben worden, dass er nur die Balkenbündel für überwiegender hält.

In Fig. 16 ist der Zusammenhang des Balkens mit der äusseren Kapsel mitten durch das dichteste Fasergewirr, nur durch wenige, ganz zweifelhaft den Balken erreichende Linien dargestellt und auch Fig. 17 bringt die vermisste Klarheit nicht, und ist sogar hier das Durchdringen der groben Bauverhältnisse, wie bezüglich des Linsenkernes, schwierig, vielleicht zu wenig interpretirt. Ich hebe hier Schwierigkeiten hervor, welche Schnopfhagen's Verdienst gar nicht schmälern.

Vielleicht habe ich aber Grund bezüglich des letzten Balkenbestandtheiles, als welchen Arnold das Bogenbündel anspricht, mich grösserer Klarheit zu erfreuen. Der Meinung Arnold's von dem Übergang einer groben Schichte des hintern Balkenendes in die Formationen des Bogenbündels kann ich zwar nicht beitreten, und Schnopfhagen spricht sich nicht mit Entschiedenheit darüber aus, wenn er in den Abbildungen der Abfaserungen Bestandtheile in seiner Fig. 2 des Fasciculus arcuatus, als wahrscheinlich aus dem Balken stammend, bezeichnet. Die Art, wie Reil auf Tab. 12 und Arnold auf Tab. 10 die Formation des Bogens verjüngt gegen den Balken abklingen lässt, kann ich nur schematisch nennen. In meiner Darstellung, Fig. 1, hört der Fasciculus arcuatus am hinteren Ende des Stirnhirns im Marke des hinteren Schenkels der Übergangswindung auf, wovon ich mich durch weitere Präparationen erst später als ganz sicher überzeugte. Wenn Arnold die Schichten des Balkens in obere scheidet, welche sich nach aufwärts biegen, dann in mittlere querlaufende und in untere, welche in Querschnitte des Balkens nach abwärts biegen, um zur Durchkreuzung mit dem Stabkranz zu gelangen, so zeigte mir der Abbruch der Markkämme, mit welchen die Windungen auf der Hemisphärenconvexität aufsitzen (Fig. 6 *Ab*), dass an das Bogenbündel tiefe Lagen von Querbündeln des wie nach aussen abgedachten Balkens angrenzen (Fig. 6 *cc*). Fig. 6 stellt dar, wie bei Abblätterung von Schichten des Scheitelstückes vom Bogenbündel *fa* sich diese Querbündel (*c*) zwischen die längsläufig abzublätternden Schichten des Bogenbündels *a* nach aussen schieben und sich, gleichsam die Balkenstructur aufgebend, in einen glatten Rand *(a)* von ein paar Linien Breite vereinigen, welcher nun in der blätterigen Schichtung des Bogens seinen Weiterlauf nimmt. Dieser feine Zusammenhang, dieses Hervorgehen der Formation des Fasciculus arcuatus aus queren Balkenbündeln ist noch vollkommen klar, wenngleich an der Grenze der Feinheit makroskopischer Anschauung stehend. Fig. 4 *at* und Fig. 6 $a^2$ und $a'$ zeigen, wie von der untern Fläche, sowohl langläufig nach vorne, $at$, $a^2$ als rein quer $a'$ ziehende Blätter des Markbogens abgehen, wie es scheint minder mächtig, als die von seiner obern Fläche sich in



mannigfache Richtungen entblätternden Antheile. Die Windungen des senkrechten Stirntheils zeigen nur kurze Fibrae arcuatae, die Furchen zwischen Randwindung, mittlerer und unterer Längswindung auskleidend, und von längeren Bündeln nur quere, von der Rinde des Hemisphärenrandes unter den kurzen Bogenbündeln hinziehende Systeme.

Den Inhalt der voranstehenden Mittheilung an die anatomischen Arbeiter fasse ich in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Fibrae arcuatae zwischen den Longitudinalwindungen und Lappen der Convexität ruhen auf einer queren Unterlage längerer Associationsbündel, welche die mittlere Masse der Convexität mindestens in der hinteren Stirnscheitelregion wie in einer flachen quer zusammengefügten Mulde umfasst.

2. Von den besonderen weitverbreiteten Formen des Associationssystemes sind die Fasciculi uncinati nur der vordere Rand einer sich vom Stirnende des Hirnmantels über die Sylvische Grube weg in das Scheitelhinterhaupts- und Schläfehirn verbreitenden, durch das Claustrum und unter demselben als äussere Lagen der Capsula externa laufenden Schichtung des Associationsmarkes, Associationssystem der Sylvischen Grube.

3. Die Strahlungen des Fasciculus arcuatus sind eine oberflächlicher gelegene örtliche Wiederholung des genannten Associationsmarkes, welche im Marke der Übergangswindung beginnend in einer nach vorne offenen Curve die Sylvische Grube umzieht, auf welchem Wege sie in den Scheitellappen, Hinterhauptlappen und in die Schläfewindungen bis zu deren Spitze sich an ausgreifenden Verbindungen der Rinde durch fibrae propriae betheiligt.

4. In dem Bau der vorderen Commissur ist eine gekreuzte Association der Riechlappenrinde mit Windungen der Hinterhauptsrinde enthalten.

5. Die grosse Commissur des Balkens verbindet die durch den Fasciculus arcuatus associirten Gebiete der Gehirnoberfläche mit unbekannten Rindengebieten der anderen Hemisphäre,

und durch die Verbindung des Fasciculus arcuatus mit unteren Lagen der Balkenquerbündel.

Die Anwesenheit des Associationssystemes der Sylvischen Grube gleichörtlich mit den Ausbreitungen des Fasciculus arcuatus erklärt sich aus der zweifachen Rolle der Associationssysteme, erstens als directe Verbindungen aller ungleichen Stellen je einer Mantelhälfte und zweitens als im Balken gekreuzte Verbindungen ungleicher Stellen der beiden Mantelhälften (Schnopfhagen). Dass es auch Balkenfasern im Sinne der herrschenden bisherigen Auffassung zur Verbindung identischer Stellen beider Mantelhälften gebe, ist, so gewiss als es für den Bau der vorderen Commissur ist, so wenig für den Bau des Balkens auszuschliessen.

6. Die Frage der Verbindung der Schichten der Sylvischen Grube mit dem Balken lässt das Gelangen von Balkenfasern in die Sylvische Grube in einer Form zweifellos erkennen, kann aber noch nicht zu den in ihrem Umfang abgeklärten Thatsachen gerechnet werden. Nachdem die dichte Durchflechtung vom Balken- und Projectionssystem oberhalb des oberen Randes der Insel vor sich geht, ist das Eintreten von Balkenfasern nach aussen von den Bündeln des Projectionssystemes in den Linsenkern in der ganzen obern Länge der Insel keineswegs abzuweisen, wenn auch kaum anschaulich zu machen. Ob sich diese Balkenbündel tiefer als im Mark der Inselwindungen, etwa in der Capsula externa finden, ist ganz unentschieden. In den anhaftenden inneren Schichten, welche in den Linsenkern eintreten, sind weder einseitige Associationsbündel, noch Balkenfasern zu suchen, da beide lediglich Fibrae propriae der Hirnrinde darstellen.

Ich erwähne noch, dass mindest wider eine ausschliessliche Function symmetrischer Rindenerregung durch die Balkenfasern zwei Thatsachen sprechen: 1. Die linksseitige Thätigkeit des Hirnmantels bei der Sprache und der Schrift, falls durch traditionelle Lehrmethode die linke Hemisphäre eingeübt wurde, wesshalb vorzüglich die schulenlosen Wilden und die zur schulmässigen Erziehung nicht gelangenden Kreise der socialen Noth, denen die eigentliche Verbrecherwelt entstammt, die meisten Linkshänder aufweisen. Im ersten Falle vermag die

rechte Hirnhälfte die gleichen Bewegungsformen nicht zu innerviren; 2. die Thatsache, dass bei den Körperbewegungen beide Körperhälften in ungleichsinnigen Bewegungsformen miteinander wirken.

## Tafel-Erklärungen.

Fig. 1. Funiculi uncinati und Einbruchsgebiet des Fasciculus arcuatus. *F* Stirnspitze, *T* Schläfenspitze, *oc* Hinterhauptende, nl. nucl. lenticularis, cr. corona radiata, f. arc., fasciculus arcuatus, f. unc. fasciculi uncinati. f. pr. r. fibrae propriae rectae. Zwischen den an diesem Präparate nur bis zum Linsenkern ersichtlich gemachten geradlinigen Associationsbündeln und den untersten Stabkranzbündeln gehört ein Dreieck, dessen Spitze nach vorne sieht, der Entbündelung der vorderen Commissur an. *cc*

Fig. 2. Äussere Kapsel des Linsenkernes aus dem Projectionssysteme an dessen Vorderfläche. *F* Richtungslose Markmasse im Stirnlappen, *Nc* Kopf des Schweifkernes. *nl* äusseres Glied des Linsenkernes, eine nur durch die Markeinzeichnung von *cia* des vorderen Abschnittes der inneren Kapsel getrennte Masse, lam. med. senkrechte Markplatte, *ca* commissura anterior, *ce* Aus dem Mark. gewirre des Stirnlappens krümmen sich Bündel in eine Richtung zur Oberfläche des Linsenkernes und sammeln sich an derselben zu einem Überzuge, einem Markblatt, von welchem feine Fäden in das Innere des Ganglions treten, so dass diese äussere Kapsel nicht ohne Läsion des Ganglions abziehbar ist, *cip* hinterer Schenkel der inneren Kapsel, *Th*, Sehhügel, Tub. *a*. vorderer Höcker desselben, *ca* aufsteigender Gewölbschenkel.

Fig. 3. Verlauf des Associationssystemes der Sylvischen Grube. *F* Stirnspitze, *T* Schläfenspitze, *O* Occipitalende der Mantelhälfte, *Sa* nach hinten krumme, flache Bündel der Fasciculi uncinati, *Sm* geradlinige Bündel vom Stirn- zum Schläfelappen, S *p* nach vorn winkelige Bündel (Blätter) der Sylvischen Grube. *a* Vorderer Theil des Markbogens, an seinem hintern Bruche ersichtlich blätterig, *h* hintere Schenkel der Winkel (Bogen) Sp. der Sylvischen Grube, früher zu den Fasc. uncinatis gerechnet, theils unter Blättern des F. arc. verschwindend, von ihnen bedeckt, theils unter abgeblätterten Fragmenten solcher eine Strecke weit in das Scheitelmark weiter ziehend *h'* bis in die Kuppe eines Gyrus verfolgbar, sich um eine Windungsfurche spaltend, *occ* in den Hinterhauptlappen fortziehende Blätter des Associationssystems der Sylvischen Grube, *Tp* in den Schläfelappen ziehende Blätter.

Fig. 4. Verlauf der vorderen Commissur. *F* Stirnende, *Tp* Schläfenende, *Occ* Hinterhauptgegend. *Trans* rindenloses Gebiet der Übergangswindung, *fa* Fasciculus arcuatus, *ao* dessen Hinterhauptstrahlung, *at* dessen Strahlung in den Schläfelappen, *nl* nucleus lenticularis, abgebrochen, um die in ihn eingebettete Commissura anterior zu sehen. — *a*. obere Bündel der Commissura anterior geradlinig nach dem Hinterhaupt verlaufend, *b* mittlere Bündel, zuerst stumpfwinklig schläfenwärts, dann nach dem Hinterhaupt laufend, *c* untere Bündel, zuerst spitzwinkelig schläfenwärts, dann umkehrend schläfenwärts laufend, *tct* hinterer, dreikantig strangförmiger Theil der comm. ant., *cr* Corona radiata.

Fig. 5. Zusammenhang des Balkenschnabels mit der Sylvischen Grube (Inselwindungen). *F* Stirnende, *Occ* Hinterhauptspitze, *T* Schläfenende des Mantels, *Cm* aufsteigender Ast des Sulcus callosomarginalis, *So* Hinterhauptfurche, C u Cuneus, *Sc* Sulcus calcarinus, *G* Knie, *cc* Körper, *Sp* Wulst des Balkens, um welchen Zwingenbündel bis zum erweiterten Ende des Sulcus occipitalis laufen. *Nc* Schweifkern, *Th* Sehhügel, *Q* Querschnitt durch das Mittelhirn, *Ci* Aussenwand des Unterhornes, *A* Fragment des Mandelkernes vor demselben, *R* Rostrum, Balkenschnabel, *O'* vordere Bündel des Rostrum nächst dem Knie für den Gyrus rectus der Orbitalfläche, *Rt* Associationsmark, im Sulcus rectus, *fcc* Balkenbündel über dem Kopf des Schweifkernes, *Nc'* l. perfor. ant. *I* vorderste Inselwindungen, *J'* Eindringen von Balkenfasern des Schnabels in das Mark einer Inselwindung.

Fig. 6. Zusammenhang tiefer Schichten des Balkens mit dem neben und aussen verlaufenden Fasciculus arcuatus. *F* Stirnende, *trans* Mark des Gyrus transitorius, das vordere Ende der Bogenstrahlung enthaltend, *cc* Balkenquerbündel in der Scheitellänge des Balkens, *Qu* Lobus quadratus, *Soi* innere Hinterhauptfurche, *Cu* der Zwickel, cuneus, *Soe* äussere Hinterhauptfurche, *Tp* Schläfenspitze, *par* abgeschnittene Parallelwindung begrenzt von der 2. Schläfewindung Gt. 2, *Sp* Parallelfurche, *f* Stirnmark mit dem Associationssystem der Sylvischen Grube *f.f.S.* verbunden, *a* hintere Strahlungen des Bogenbündels von der unteren Fläche des Fasciculus arcuatus longitudinal gegen *T* und in *a'* quer nach aussen in der Parallelwindung verlaufend und in $fa^2$ in das Mark der zweiten Schläfewindung, endlich in *fao* in den Hinterlappen. *c* Übergang von Balkenbündeln in glatte Schichten, welche sich in longitudinaler Richtung dem Fasciculus arcuatus anschliessen. *ce* äussere Kapsel aus dem Projectionssystem, feine Bänder, basal gegen die Mitte des Linsenkernes convergirend. *f.f.S* sind die abziehbaren, *ce* die anhaftenden Blätter der äusseren Kapsel, äussere und innerste Schichten derselben. *Ab* Abbruch eines Windungskammes.

Fig. 1.

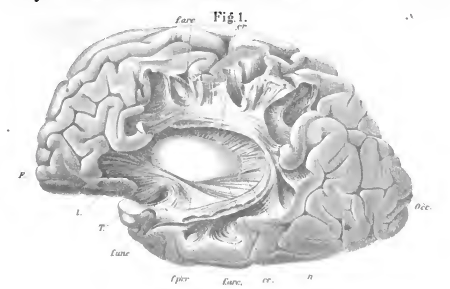



Fig. 3.

fa.
h.
h'
F
T.
O.
Sa.
Sm.
Sp.
Tp.
occ.

Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth



Fig. 2.

Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien
Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. CI. Abth. III. 1892

Fig. 4.

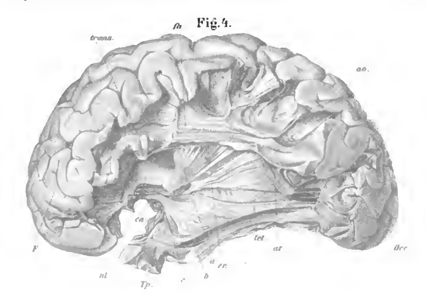
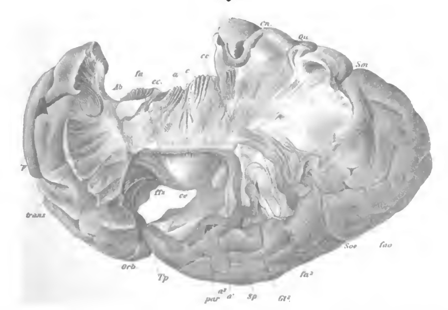


Fig. 6.



Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.

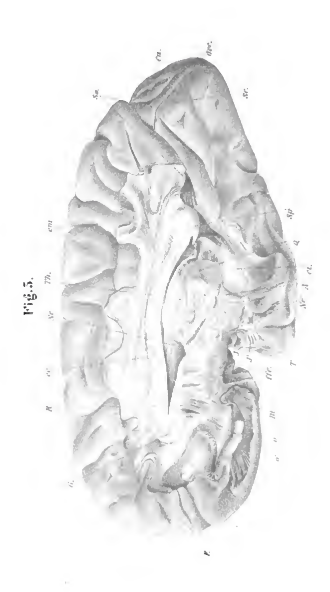


Fig. 5.

Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

# Die Nervenwurzeln der Rachen- und Gaumenmuskeln

von

Dr. **L. Réthi** in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1892.**)

In den nachstehenden Versuchen habe ich es unternommen, die Nervenwurzeln der einzelnen Rachen- und Gaumenmuskeln, namentlich also des M. stylo-pharyngeus, sämmtlicher Constrictoren des Rachens, ferner des M. levator und tensor veli palatini und des M. palato-pharyngeus und palatoglossus auf experimentellem Wege zu erforschen.

Die bisherigen, diesbezüglichen Versuche, insbesondere von Volkmann und Hein, auf die ich weiter unten ausführlich zu sprechen komme, wurden an todten, oder vielmehr an frisch geschlachteten und geköpften Thieren gemacht, bei denen dann die betreffenden Theile behufs Reizung, beziehungsweise Beobachtung freigelegt wurden. Ich habe die Versuche zumeist an lebenden Thieren ausgeführt und diese während der Versuchsdauer in der Narkose erhalten. In einzelnen Fällen wurden aber die Versuche zum Theil auch noch fortgesetzt, während die Thiere im Absterben begriffen waren, doch nur solange, als noch schwache, elektrische Ströme zur Auslösung von deutlichen Muskelcontractionen genügten; mussten hiezu bereits stärkere Ströme in Anwendung kommen, so wurden die Versuche nur noch als Controle verwerthet und habe ich einzelne Details bei den betreffenden Abschnitten näher ausgeführt. Die Reizung war eine unipolare, d. h. eine Elektrode wurde mit dem Maulkorbe des Versuchsthieres verbunden, während man mit

der anderen, in einen feinen Platindraht auslaufenden und behufs Handhabung in ein Glasröhrchen eingelassenen Elektrode die einzelnen Nervenfäden, sowie einzelne Stellen der grösseren Nervenquerschnitte abtasten konnte.

Als Versuchsthiere dienten Kaninchen, Hunde und Katzen, zusammen 35 an der Zahl.

Es sollen vorerst in der Reihenfolge die Versuche über die Innervation der oben erwähnten Muskeln besprochen und dann eine übersichtliche Darstellung der hier in Betracht kommenden motorischen Functionen des N. trigeminus, facialis, glossopharyngeus und vagus, beziehungsweise auch des N. accessorius Willisii gegeben werden.

### 1. Die Nervenwurzeln des M. stylopharyngeus.

Der M. stylopharyngeus entspringt beim Menschen nach Henle[1] »an der vorderen und medialen Fläche der Wurzel des Griffelfortsatzes, geht nach ab-, median- und etwas vorwärts, breitet sich zugleich in einzelne platte Bündel aus, welche durch die Lücke zwischen Cephalo- und Hyopharyngeus, zum Theil auch zwischen Abtheilungen des M. cephalo-pharyngeus in die Tiefe dringen. Einzelne enden sogleich in der fibrösen Haut des Pharynx, in der Gegend des Ursprungs des Arcus palato-pharyngeus, die übrigen gehen an der Seitenwand des Pharynx herab und befestigen sich die vordersten am Seitenrand der Epiglottis und am Lig. pharyngo-epiglotticum, die folgenden zu einer dünnen, membranösen Schichte ausgebreitet am Seitentheil des oberen Randes der Cart. thyreoidea«.

In ähnlicher Weise zieht er beim Hunde nach Ellenberger und Baum[2] vom Processus styloideus gegen die Rücken- und Seitenwand der Rachenhöhle herab, um sich zwischen den Fasern des M. constrictor medius und denen des pterygo-pharyngeus an der Rücken- und Seitenwand zu verbreiten und auch beim Kaninchen entspringt er nach Krause[3]

---

[1] Henle, Handbuch der systematischen Anatomie des Menschen. 1876.

[2] Ellenberger und Baum, Systematische und topographische Anatomie des Hundes. Parey. Berlin. 1891.

[3] Krause, Die Anatomie des Kaninchens. Engelmann, Leipzig. 1884.

an dem beweglichen, dreikantigen, einige Millimeter langen Processus styloideus und inserirt sich in der Höhe zwischen Zungenbein und oberem Ringknorpelrande, indem er das rückwärtige Drittel des Rachenumfanges in Form eines Mantels umgreift.

Der M. stylo-pharyngeus wird vom R. stylo-pharyngeus des N. glosso-pharyngeus versorgt, während jedoch eine Anzahl von Forschern diese motorischen Fasern dem Glosso-pharyngeus-Stamme selbst zuschrieb, sprachen ihm andere Autoren jede motorische Eigenschaft ab. So hat sich namentlich Mayo[1] von der gemischten Natur des N. glosso-pharyngeus überzeugt und nach J. Müller,[2] der die Details der Versuche nicht weiter beschreibt — aus dem Zusammenhange mit dem Übrigen muss jedoch angenommen werden, dass er central gereizt hat — »erregte der N. glosso-pharyngeus, unmittelbar mit beiden Polen der Säule in Verbindung gebracht, kleine Zuckungen in dem Schlund, nachdem das Thier (Kaninchen) schon todt war«.

Volkmann[3] gelang es, an frisch geschlachteten Kälbern, deren Kopf er der Länge nach auseinandergesägt hat, durch mechanische und galvanische Reizung der dünnen Wurzel den M. stylo-pharyngeus zu erregen.

Hingegen hält Reid,[4] der zuerst an lebenden oder noch reizbaren Köpfen Versuche gemacht hat, den N. glosso-pharyngeus für einen sensorischen Nerven, ebenso auch Valentin;[5] dieser sagt: »Es ist mir oft vorgekommen, dass der herumschweifende und der Beinnerv die längste Zeit die lebhafteste

---

[1] Mayo, Anatom. and physiolog. Comment. London 1823. III.

[2] J. Müller, Bestätigung des Bell'schen Lehrsatzes, dass die doppelten Wurzeln der Rückenmarksnerven verschiedene Functionen haben, durch neue und entscheidende Experimente. Notizen aus dem Gebiete der Natur- und Heilkunde von Froriep, 30. Bd. 1831. S. 133.

[3] Volkmann, Über die motorischen Wirkungen der Kopf- und Halsnerven. Müller's Arch. 1840. S. 475.

[4] Reid, On experimental investigation into the functions of the eighth pair of nerves, or the glossophar. pneumogastric and spinal accessory. The Edinb. med. and surg. J. 1838.

[5] Valentin, Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 1848. II. S. 391.

Schlundbewegung anregten, während der unmittelbar nach der Entfernung des verlängerten Markes angesprochene Zungenschlundkopfnerv keine Verkürzungen lieferte. Dem sei nun, wie ihm wolle, so erhellt so viel, dass der grösste Theil der Fasern des neunten Hirnnerven keine Bewegungsfasern von vorneherein einschliesst« und Longet [1] sah beim Pferde und Hunde auf centrale Reizung des Glosso-pharyngeusstammes keinerlei Contractionen im Rachen; er sagt: [2] »j'ai galvanisé, dans le but de provoquer des mouvements du pharynx etc., le nerf glosso-pharygien avant son entrée dans le trou déchiré postérieur, aucune contraction du pharynx ou des muscles qui l'avoisinent, n'a été vue ni par moi ni par les personnes dont j'étais assisté«. Über die oben erwähnte Beobachtung Müller's macht er folgende Bemerkung [3]: »il est permis de penser qu'il a également agi au niveau du cou, c'est-à-dire dans un point où réellement le glosso-pharyngien est devenu mixte par l'adjonction de filets empruntés au facial ou au spinal«. Er sowohl wie Rüdinger [4] leiten die motorischen Fasern, die im N. stylopharyngeus enthalten sind, vom R. communicans Nervi facialis et glosso-pharyngei ab.

Auch nach Henle [5] ist »wahrscheinlich der R. communicans N. facialis et glossopharyngei dazu bestimmt, dem N. glosso-pharyngeus motorische Fasern mitzutheilen«. Hyrtl [6] sagt: »die motorischen Äste, welche er (nämlich der N. glossopharyngeus) zu den Rachenmuskeln sendet, mögen ihm durch Anastomosen mit dem Communicans und Vagus procurirt werden«. Nach Langer [7] gibt »der N. glosso-pharyngeus an den M. stylopharyngeus . . . Äste ab; es ist jedoch nicht sichergestellt, ob der Nerv diese Fasern von Haus aus mitnimmt oder sie erst durch die Anastomosenkette zugeleitet bekommt, welche

[1] Longet, Recherches sur les fonctions des faisceaux de la moelle epinière. Arch. gén. de méd. 1841.

[2] Longet, Traité de Physiologie. 1869. p. 501.

[3] L. c. S. 502.

[4] Rüdinger, Anatomie der Gehirnnerven.

[5] Henle, l. c.

[6] Hyrtl, Lehrbuch der Anatomie des Menschen. 1875.

[7] Langer, Lehrbuch der Anatomie des Menschen. 1865.

den Stamm mit dem Vagus und diesen mit dem Accessorius verbindet. Die Ergebnisse der an Thieren gemachten Versuche sind so vieldeutig, dass sich nicht einmal streng entscheiden lässt, ob in diesem ganzen Gebiete wenigstens den functionell geschiedenen Muskelgruppen besondere Nerven zugewiesen sind oder ob nicht gar der den einzelnen Muskel innervirende Faden seine Fasern aus mehreren Nerven beziehen kann». Und Schwalbe[1] sagt: »Vollständig sichergestellt ist, dass der Glossopharyngeusstamm motorische Fasern für den M. stylopharyngeus führt; doch liegt immerhin die Möglichkeit vor, dass sie ihm aus einer anderen Quelle zugeführt werden. Der R. communicans N. faciei et glosso-pharyngei zweigt sich gewöhnlich dicht unter dem Ganglion petrosum ab und bildet mit einem Theile des für den M. digastricus bestimmten Facialiszweiges eine nach unten convexe Schlinge, aus der Fasern beider Nerven in peripherer Richtung ausstrahlen können (Bischoff). Wahrscheinlich besteht aber die Bedeutung dieser Verbindung vorzugsweise darin, dass durch sie dem Glossopharyngeus Fasern zugeführt werden, welche ihn möglicherweise zum Theil schon in der Bahn des N. stylo-pharyngeus verlassen.«

Die M. stylo-pharyngei heben den Rachen und erzeugen an der hinteren Rachenwand beiderseits von der Mittellinie eine Ausbuchtung nach hinten und aussen, so dass eine Erweiterung des Rachens entsteht, welche nebst anderen Momenten dazu dient, durch Druckabnahme ansaugend auf den Bissen zu wirken, das Hineingelangen von Speisen in den Kehlkopf zu verhüten und den Organismus vor den Gefahren des Verschluckens zu schützen.[2]

Beim Aufsuchen der motorischen Wurzelfasern des M. stylopharyngeus war die Versuchsanordnung mit geringen Abweichungen fast immer folgende: das Thier wurde narkotisirt, in der Rückenlage festgebunden, — nach vorgenommener Spaltung

[1] Schwalbe, Lehrbuch der Neurologie. 1881.

[2] L. Réthi, Der Schlingact und seine Beziehungen zum Kehlkopfe. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturwissensch. Cl. Bd. C. Abth. III. Oct. 1891.

der Weichtheile des Vorderhalses in der Mittellinie — tracheotemirt und die Tracheotomiekanüle eingebunden; die Sublingualdrüsen wurden abgebunden, die Membrana thyreohyoidea der Quere und der Länge nach bis zum Zungenbein hinauf durchtrennt und die Wundränder ligirt; dann wurde der Schildknorpel, ebenso auch der weiche Gaumen seiner ganzen Länge nach in der Medianlinie gespalten und die Epiglottis abgetragen.

Im zweiten Tempo wurde das Thier in der Bauchlage festgebunden und die Nervenwurzeln in der Weise freigelegt, wie es Grossmann[1] bei seinen Versuchen gethan; der Kopf des Thieres wurde stark brustwärts gebeugt, die Haut zwischen Protuberantia occipitalis externa und viertem Halswirbel durchtrennt, die Muskeln beiderseits doppelt unterbunden und quer durchschnitten. Dann wurden die Muskeln von der Membrana obturatoria abgelöst, letztere gespalten und an den Ansatzstellen mit einer feinen Scheere abgetragen, die Seitentheile der Membran jedoch zur Vermeidung von grösseren Blutungen, welche eine Fortsetzung des Versuches stets unmöglich machen (A. vertebralis), geschont. Schliesslich wurden nach Blosslegung der Medulla oblongata, um besseren Zugang zu verschaffen, Theile des Os occipitis an der oberen, äusseren Umrandung der gewonnenen Öffnung mit der Knochenzange abgetragen, jedoch eine Entfernung von Knochen in der Mittellinie sowohl, als auch an der lateralen Begrenzung nach Möglichkeit vermieden.

Wurde nun das Versuchsthier auf eine Seite gelegt, so kamen die Wurzelbündel des N. glosso-pharyngeus, vagus und accessorius Willisii, indem sich die Medulla oblongata in Folge ihrer Schwere gegen die nach unten gekehrte Seitenwand senkte, auf der entgegengesetzten Seite gut zum Vorschein, so dass beim Kaninchen von einer Rotation der Medulla oblongata und einer Entfernung von Kleinhirntheilen mittelst Saugvorrichtung abgesehen werden konnte. Man sieht beim Kaninchen die von innen oben nach aussen unten absteigenden Wurzelbündel (Fig. 1 bei 1), in einem kleinen Abstande von denselben

[1] Grossmann, Das Respirationscentrum, insbesondere des Kehlkopfes und die Wurzelfasern des Kehlkopfes. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. B. XCVIII. Abth. III. 1889.

die mehr oder weniger quer abgehenden mittleren Fasern (2) und dann die von innen unten nach aussen oben aufsteigenden Fäden (3), die sich in den ebenfalls deutlich sichtbaren Accessoriusstamm (A) einsenken. Dass es sich im Ganzen und Grossen um ähnliche Befunde handelt, wie beim Menschen, ist schon aus der Ähnlichkeit der Bilder zu ersehen (Fig. 2).

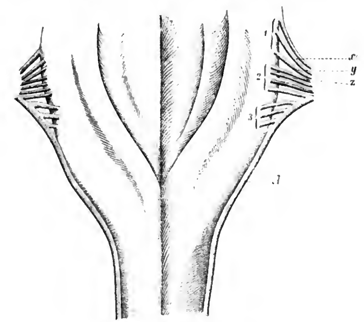



Fig. 1.

Glosso-pharyngeus-Vagus- und Accessoriuswurzeln beim Kaninchen (nach Grossmann). 1. Oberes. 2. Mittleres. 3. Unteres Wurzelbündel. A. N. accessorius, x und y Nervenwurzeln des M. stylo-pharyngeus, z Nervenwurzeln der drei Constrictoren des Rachens, des M. levator veli palatini und des M. palato-pharyngeus und palato-glossus.

In der Seitenlage des Thieres war es möglich, die Wurzelfasern mittelst der feinen Platinelektrode zu reizen und die einzelnen Fäden abzutasten, während ein Gehilfe bei auseinandergehaltenen Schildknorpelplatten die hintere Rachenwand beobachtete. Man sah bei mässig starken Strömen, bei einem Rollenabstande von etwa 45 *cm* auf Berührung des oberen Bündels eine rinnenförmige Vertiefung auf der betreffenden Seite

entstehen, eine Ausbuchtung der hinteren Rachenwand seitlich von der Mittellinie nach hinten aussen, ein Zurückweichen derselben, und zwar vom Niveau des Zungenbeines angefangen bis über die Spitzen der Arytaenoidknorpel hinaus, demnach in der ganzen Höhe der Insertion des M. stylo-pharyngeus; gleichzeitig wurde die Raphe nach der gereizten Seite hinüber-

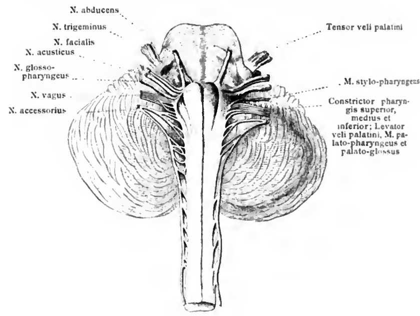



Fig. 2.
Nervenursprünge beim Menschen (nach Henle).
Nervenwurzeln der Rachen- und Gaumenmuskeln.

gezogen, der Pharynx gehoben und oft erfolgte auch ein Schlingact.

Wurden etwas schwächere Ströme angewendet, bei einem Rollenabstand von 55 bis 60 *cm* — doch war die erforderliche Stromstärke von den verschiedenen Thieren selbst und wegen der Ermüdung und abnehmenden Erregbarkeit insbesondere auch von der Dauer des Versuches abhängig — so konnte man die unteren Fasern des oberen Bündels in ihrer Wirkung von den oberen Fasern desselben differenziren: bei Reizung der oberen Fasern dieses Bündels (x) entstand eine geringe rinnenförmige

Vertiefung, hauptsächlich im oberen Abschnitte der sichtbaren hinteren Rachenwand, in der Höhe des Zungenbeines und bei Reizung der unteren Fasern (y) eine Excavation hauptsächlich im Niveau der Spitzen der Arytaenoidknorpel, wie ich sie bei Reizung des N. laryngeus medius gesehen habe.[1] Das mittlere Wurzelbündel (2 Fig. 1) hatte auf den M. stylo-pharyngeus keinen Einfluss und ebenso konnte eine Abhängigkeit dieses Muskels von den Accessorius-Wurzeln mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden.

Bei anderen ebenso präparirten Thieren wurde auch der N. laryngeus medius auf einer Seite herauspräparirt und durchschnitten; Reizung der oberen Fasern des oberen Bündels ergab unverändert ebenso, wie bei intactem N. laryngeus medius nebst Hebung des Rachens und Verziehung der Raphe nach der gereizten Seite hin eine geringe Vertiefung der hinteren Rachenwand in der Höhe des Zungenbeines, bei Reizung der unteren Fasern des oberen Bündels hingegen entfiel auf der operirten Seite die Excavation im Niveau der Giessbeckenknorpelspitzen, während sie bei Reizung dieser Wurzelfasern auf der anderen Seite, auf welcher der N. laryngeus medius erhalten war, deutlich auftrat.

Dann wurden auf dieser, nicht operirten Seite die unteren Fasern des oberen Bündels (y Fig. 1) mit einem feinen Häkchen durchgerissen und durch mechanische Berührung des Rachens ein Schlingact ausgelöst. Die Ausbuchtung wurde nun auf beiden Seiten vermisst, auf einer Seite, weil der N. laryngeus medius durchschnitten war und auf der anderen, weil die Wurzelfasern desselben durchtrennt waren. Auf Reizung der peripheren Enden dieser durchrissenen Fasern des oberen Bündels entstand die Excavation am Oesophagus-Eingang wieder.

Diese Versuche wurden in derselben Anordnung oder mit geringen Abweichungen in mehreren Fällen wiederholt und das Resultat war stets dasselbe, nur kam es zu Ende der Versuche, wenn die Thiere weniger erregbar geworden und stärkere Ströme angewendet werden mussten, in Folge von Strom-

[1] L. Réthi, l. c.

schleifen, die auf die benachbarten, noch nicht ermüdeten Fasern übersprangen, auch zu anderen Erscheinungen, insbesondere zu Vorspringen der Arcus palato-pharyngei und Hebung des Gaumensegels.

In den Versuchen, bei denen der Ursprung des N. facialis und trigeminus blossgelegt wurde und die weiter unten ausführlich besprochen werden sollen, konnte durch Reizung der genannten Nervenstämme eine Contraction des M. stylo-pharyngeus niemals erzielt werden.

Demnach verlaufen die für den M. stylo-pharyngeus bestimmten motorischen Fasern im oberen Wurzelbündel, insbesondere aber führen die unteren Fasern desselben die durch den N. laryngeus medius vermittelten motorischen Nerven.

**2. Die Nervenwurzeln der Constrictoren des Rachens.**

Man unterscheidet im Rachen beim Menschen sowohl als auch bei unseren Versuchsthieren, drei Constrictoren. Beim Menschen verhalten sie sich nach Hyrtl[1] folgendermassen: »Der Constrictor pharyngis superior nimmt die oberste Partie der hinteren Rachenwand ein, welche den Choanen gegenübersteht; er entspringt vom Hamulus pterygoideus, von dem hinteren Ende der Linea mylo-hyoidea, vom Seitenrand der Zunge und von der zwischen Ober- und Unterkiefer ausgespannten Partie der fascia bucco-pharyngea«... » Der schwache Constrictor medius kommt mit zwei Bündeln von dem grossen und kleinen Horn des Zungenbeines als Cerato- und Chondropharyngeus; seine oberen Fasern streben in der hinteren Rachenwand nach aufwärts, seine unteren nach abwärts, während seine mittleren horizontal bleiben... Die obere Spitze schiebt sich auf den Constrictor superior hinauf, die untere wird von der «... »Spitze der beiden Constrictores inferibres überdeckt «... » Der Constrictor inferior entspringt vorzugsweise von der äusseren Fläche des Schildknorpels und von der Aussenfläche des Ringknorpels. Auch seine Bündel vereinigen sich mit den entgegengesetzten in der Raphe und schieben sich mit einer nach oben

[1] Hyrtl, l. c.

gerichteten Spitze über den Constrictor medius hinauf... die Schnürermuskeln bilden die Seitenwand und die hintere Wand des Rachens, gegen deren Medianlinie sie von beiden Seiten her zusammenstreben.«

In ähnlicher Weise verhalten sich die Rachenconstrictoren auch beim Hunde und Kaninchen, doch sind bei Letzterem einzelne Bündel dieser Muskeln schwer zu unterscheiden, wenn auch der mittlere Constrictor relativ stark entwickelt ist.[1]

Bezüglich der motorischen Innervation der Schlundschnürer ist hervorzuheben, dass der N. glosso-pharyngeus, vagus, accessorius und sympathicus ein Geflecht, den Plexus pharyngeus bilden und dass aus diesem Fäden zu den genannten Muskeln treten, doch werden darüber, von welchem dieser Nerven die für die Constrictoren bestimmten motorischen Fasern herstammen, verschiedene Ansichten ausgesprochen.

Goerres,[2] Scarpa,[3] Bischoff,[4] Arnold[5] und Valentin[6] hielten den Vagus für einen rein sensorischen Nerven und sprachen ihm jedwede Betheiligung an der motorischen Innervation des Rachens und der Constrictoren ab. Auch Longet ist geneigt, die motorischen Nerven des Rachens ausschliesslich vom N. accessorius Willisii abzuleiten; er sagt:[7] »Le nerf glosso-pharyngien, devenu mixte par l'adjonction d'un rameau du facial et par son union avec le rameau pharyngien du spinal, se distribue à la muqueuse pharyngienne, à celle des piliers du voile du palais etc., tandis que les filets empruntés au spinal se terminent dans les muscles constricteurs du pharynx«.

---

[1] Krause, l. c.

[2] Goerres, Exposition der Physiologie. Coblenz 1805.

[3] Scarpa, De gangliis nervorum deque origine et essentia nervi intercostalis. Mailand 1831.

[4] Bischoff, Nervi accessorii Willisii anatomia et physiologia. Heidelberg 1832.

[5] Arnold, Bemerkungen über den Bau des Hirns und Rückenmarks. Zürich 1838.

[6] Valentin, De functionibus nervorum cerebralium et nervi sympathici. Bern 1839.

[7] Longet, Traité de Physiologie. 1869. III. S. 581.

Hingegen gibt Volkmann[1] an, bei frisch geschlachteten Thieren durch Reizung des Glosso-pharyngeusstammes Contraction des Constrictor pharyngis medius und nach Exstirpation des N. glossopharyngeus und accessorius Willisii durch Reizung der Vaguswurzeln unter Anderem auch Bewegungen im Constrictor faucium superior und inferior erzielt zu haben. Bezüglich der Schlundschnürer gelangte auch Hein[2] zu denselben Resultaten, da er den Constrictor medius ebenfalls durch Reizung des centralen Glosso-pharyngeusstammes erregen konnte.

Henle[3] leitet die motorische Innervation des Constrictor superior von den motorischen Fasern der Vaguswurzel des Plexus pharyngeus ab und Luschka[4] sagt: »Die motorischen Nerven des Rachens gehen aus dem Glosso-pharyngeus, welcher ... auch Fädchen an die Constrictoren abgibt und aus dem Accessorius Willisii hervor, dessen innerer mit dem Vagus sich verbindender Ast durch die Rami pharyngei des letzteren Nerven den Constrictoren zahlreiche Elemente zuschickt.«

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei der Eruirung der motorischen Wurzel des M. stylo-pharyngeus und als Versuchsthiere dienten auch hier Kaninchen, Hunde und Katzen; erwähnt soll jedoch werden, dass fast jedes Thier in jedem Versuche zur Erforschung des Wurzelgebietes mehrerer Muskeln verwendet wurde. Das Thier wurde narkotisirt, in der Rückenlage festgebunden, tracheotomirt und der weiche Gaumen nach Durchtrennung der Membrana thyreo-hyoidea der Länge nach gespalten, damit die hintere Rachenwand im Bereiche des Constrictor pharyngis medius und inferior beobachtet werden könne. In der oben beschriebenen Weise wurden dann die Wurzelfasern des N. glosso-pharyngeus, vagus und accessorius Willisii blossgelegt und die einzelnen Fasern abgetastet.

Bei Reizung der oberen Fasern des mittleren Bündels (Fig. 1 z, S. 387) entstand auf der gereizten Seite eine Vorwölbung;

[1] Volkmann, l. c.

[2] Hein, Über die Nerven des Gaumensegels. Müller's Archiv. 1844.

[3] Henle, l. c.

[4] Luschka, Die Anatomie des Menschen. 1863



die hintere und seitliche Rachenwand sprang einmal mehr im Niveau des Zungenbeines ein anderesmal hingegen mehr in der Höhe der Arytaenoidknorpel vor, d. h. es contrahirte sich sowohl der mittlere als auch der untere Schlundschnürer, doch war es nicht möglich die feinen Nervenfäden derart zu isoliren, dass man die Abhängigkeit jedes einzelnen dieser beiden Constrictoren von bestimmten Fasern hätte nachweisen können und auch bei den schwächsten Strömen waren stets auch Contractionen des benachbarten Schlundschnürers wenigstens theilweise zu sehen. Während der Durchschneidung der oberen Fasern des mittleren Bündels contrahirten sich diese beiden Constrictoren ebenfalls und ebenso entstand diese Contraction bei nachfolgender Reizung der peripheren Enden der durchschnittenen Fasern. Reizung der unteren Fasern des mittleren Bündels hatte keine Veränderung im Rachen zur Folge, und dass Durchschneidung des N. laryngeus medius an der Contraction der Constrictoren nichts änderte, braucht nach dem Vorhergehenden nicht ausdrücklich erwähnt zu werden. Es soll hier auch vorweg genommen werden, dass auch Reizung des Facialis- und Trigeminusstammes keine Contraction dieser beiden Constrictoren zur Folge hatte.

Der Constrictor pharyngis superior konnte durch diese künstliche Öffnung nicht gut gesehen werden und statt einer Beobachtung im Spiegel, die allerdings möglich war, zog ich es vor, die hintere Rachenwand in ihrem oberen Abschnitte nach Spaltung des Velum palatinum direct durch die Mundhöhle zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurde das narkotisirte Thier mittelst eines eigens construirten Maulkorbes, der nur den Oberkiefer fixirte und dessen unteres Blatt sich an den harten Gaumen stützte, während eine quere Spange hinter die oberen Schneidezähne zu liegen kam, am Kaninchenhalter fixirt, der Unterkiefer mittelst eines Fadens abducirt und beim Kaninchen, dessen Kiefer sich durch grosse Länge und dessen Mundhöhle sich durch bedeutende Tiefe auszeichnete, überdies, um mehr Raum zu gewinnen, auch noch die Wange von den Mundwinkeln aus nach doppelter Unterbindung etwa 2 *cm* weit nach hinten durchtrennt; nun wurde der weiche Gaumen, nachdem andere die Innervation des Velum betreffende Versuche vorausgegangen waren, in der Mittellinie vorsichtig der Länge

nach bis zum harten Gaumen gespalten und die hintere Rachenwand zur Ansicht gebracht.

Wurde die Stelle (z in Fig. 1), von der die motorische Abhängigkeit des mittleren und unteren Schlundschnürers nachgewiesen worden war, gereizt, so contrahirte sich auch der Constrictor pharyngis superior, dabei konnte man aber von hier aus zumeist auch die Contraction des mittleren und, wenn die Zunge gut niedergedrückt wurde, auch noch des unteren Schlundschnürers sehen. Auch die Erregung des oberen Constrictor konnte nicht isolirt werden: wurden schwächere Ströme angewendet, so kam es überhaupt nicht mehr zu einem sichtbaren Reizeffecte und wenn man bei allmähliger Steigerung der Stromstärke eine Contraction wahrnehmen konnte, trat sie an allen drei Constrictoren auf.

Demnach führt das mittlere Wurzelbündel in seinen oberen Fasern die für die Constrictoren des Rachens bestimmten motorischen Nerven und wird der Constrictor pharyngis medius von demselben Wurzelbündelchen versorgt wie der Constrictor pharyngis superior und inferior.

### 3. Die Nervenwurzeln des M. levator veli palatini.

Die Anschauungen über die Innervation des M. levator veli palatini sind einander so widersprechend, dass nach den anatomischen Untersuchungen, sowie den physiologischen und klinischen Beobachtungen ein abgeklärtes Urtheil über die motorische Versorgung dieses Muskels bis nun nicht möglich war.

Es sollen vorerst die anatomischen Verhältnisse des M. levator palati mollis, dann die wesentlichsten bisherigen Beobachtungen und Untersuchungen berührt und schliesslich unsere Versuche ausführlich besprochen werden. Nach Hyrtl[1] entspringt »der Levator veli palatini s. petro-salpingo-staphylinus vor dem Carotischen Kanal von der unteren Felsenbeinfläche, sowie auch von dem Knorpel der Eustach'schen Ohrtrompete und verwebt seine Fasern im weichen Gaumen theils mit den Fasern des Azygos uvulae, theils fliessen sie in einem nach

[1] Hyrtl, l. c.

abwärts convexen Bogen mit jenem des gleichnamigen Muskels der anderen Seite zusammen.« Beim Hunde entspringt er nach Ellenberger und Baum[1] »an dem Processus styliformis des Tympanicum, liegt an der Seitenwand der Rachenhöhle und breitet sich fächerartig im Gaumensegel aus, indem seine Fasern zwischen das Drüsengewebe eintreten. Lateral liegen dem Muskel der Styloglossus und Pterygo-pharyngeus an, medial grenzt er an den M. palato-pharyngeus; mit letzteren beiden kreuzt er sich... Der Levator endet im Gaumensegel.« Beim Kaninchen entspringt er nach Krause[2] »an der unteren Fläche der pars petrosa ossis temporum und Tuba Eustachi, verläuft abwärts und nach vorne. Insertion: Velum palatinum.«

Was die motorische Innervation des M. levator veli palatini betrifft, so gibt Valentin[3] an, dass derselbe vom N. trigeminus und facialis versorgt wird; von letzterem Nerven sagt er: »R. petrosi superficialis majoris fibrae plurimae semper a N. faciali exeunt, aliae vero per eum a N. trigemino in N. facialem intrant et partim N. acusticum per R. communicatorium inferiorem petunt. Itaque hoc nervo efficitur ut fibrae quaedam motoriae N. facialis ad R. vidianum decurrant. Quam vero regionem postea petant, experimento erui non potuit nisi experientia, ut ita dicam, negativa aut quidem incerta aliquid probet. Ut enim viderem, num fibrae motoriae, quae in N. petroso superficiali continentur, palati mollis musculos moveant, caput animalis nunc necati ita dimidavi, ut facillime N. facialem adtingerem. Tum ne ceterae ejus fibrae motoriae experimentum turbarent, eum e foramine stylo-mastoideo egressum primo dividi et deinde partem, quae in meatum auditorium internum intrat, posteaque regionem decursus sub dura meninge reconditi R. petrosi superficialis majoris irritavi. Quamvis quinquies hoc experimentum in equo, cane, fele et cuniculo instituissem, tamen semel tantummodo in cane palatum molle peristaltica quadam ratione aliquantum moveri vidi; quae vero res eo

[1] Ellenberger und Baum, l. c.

[2] Krause, l. c.

[3] Valentin, De functionibus nervorum cerebralium et nervi sympathici libri quatuor. Bern 1839. S. 33.

cautius adhibenda est, quo saepius motus ejus movi sponte exoriuntur.«

Ebenso sah auch Debrou[1] auf galvanische Reizung des Facialisstammes in der Schädelhöhle in fünf Experimenten nur einmal deutliche Contractionen des Gaumens.

Nach Volkmann[2] rühren die motorischen Fasern des Levator veli palatini vom N. vagus her. Er sagt: »Unzweideutige Verkürzung zeigt — an frisch geschlachteten Thieren — bei Reizung der freigelegten Facialiswurzel der M. frontalis, buccalis, orbicularis palpebrae, eine Muskelpartie, welche die Nase bewegte, eine dergleichen, welche den Mundwinkel verzog, zahlreiche Ohrmuskeln... ferner der hintere Bauch des Digastricus maxillae, der Stylohyoideus..., aber der Facialis bewegt durchaus nicht die Zunge.... Auch der weiche Gaumen wird vom Gesichtsnerven nicht bewegt. Im Levator palati entstanden Bewegungen....bei Reizung der Vaguswurzel.«

In demselben Sinne fielen die Versuche von Hein[3] aus, der sie an geköpften Thieren, Schafen, Kälbern, Ziegen und Hunden gemacht hat, indem er die Wirbelsäule im Atlasgelenk vom Schädel trennte, den Oesophagus von hinten her aufschlitzte, das Gehirn entfernte und die durchschnittenen Nerven mechanisch und galvanisch reizte. Auch er sah »auf Reizung des Facialis keine Bewegungen im Gaumensegel, bei Reizung des Vagus hingegen Contractionen des Levator....«. Er sagt weiter: »Dass der vidianische Nerv nicht allein Fäden vom fünften Paar zum siebenten sondern durch den oberflächlichen grossen Felsenbeinnerven auch eine nicht kleine Zahl von Fäden auf umgekehrtem Wege aus dem siebenten Paar zum fünften führe, das ist längst ganz ausgemacht. Dass aber diese vom siebenten Nerven herkommenden Fäden durch den Gaumenkeilbeinknoten hiedurch ohne Unterbrechung in die Gaumennerven verfolgt werden könnten, das ist wohl sehr unwahrscheinlich; mir ist es nicht geglückt.«

Diesen, einer Innervation des Levator veli palatini durch den N. facialis ungünstigen Anschauungen und Versuchen

[1] Debrou, Thèse inaug. 1831. Citirt nach Longet, l. c.

[2] Volkmann, l. c.

[3] Hein, l. c.

gegenüber machten sich jedoch wichtige Beobachtungen und Untersuchungen geltend, welche für eine direkte Betheiligung des N. Facialis an der motorischen Innervation des Gaumensegels sprechen.

Nuhn[1] lässt motorische Fasern vom N. facialis zum Gaumensegel gelangen, da er bei Thieren, vier Hunden und einer Katze durch Reizung des Facialisstammes innerhalb der Schädelhöhle Contractionen des Gaumensegels erzielte. Was den vielfach citirten Fall von Nuhn betrifft[2], so konnte er an einem Enthaupteten bei Reizung des Facialisstammes deutliche Bewegungen am weichen Gaumen bemerken: »obwohl ein eigentliches Heben desselben, wie ich dies bei Experimenten an Thieren sah, nicht wahrgenommen werden konnte, was übrigens bei der im Allgemeinen schon ziemlich gesunkenen Reizbarkeit der Muskeln auch kaum zu erwarten war.« Doch fügt er weiter hinzu: »......hierauf brachte ich die Leitungsdrähte an den N. glossopharyngeus, vagus und accessorius Willisii, wodurch jedesmal Contractionen im Schlundkopfe und auch im Gaumensegel entstanden.« Er durchschnitt hier auch den N. petrosus superficialis major und reizte dann den Facialisstamm, doch war die Reizbarkeit so gesunken, dass er die schwachen Vibrationen, die er wahrnahm, nicht zu verwerthen wagte.

Longet[3] sagt: »Les résultats négatifs obtenus par Debrou se sont aussi offerts parfois à mon observation.« Trotzdem hält er aber den Facialis für den motorischen Nerven des Levator palati. »Quant aux filets nerveux qui venus du facial, se rendent aux muscles élévateurs du voile du palais....j'ai démontré dès 1838[4] qu' ils partent du premier coude de ce nerf et que formant une notable partie du grand nerf petreux, ils aboutissent au ganglion sphenopalatin, duquel ils émergent bientôt

---

[1] Nuhn, Versuche über den Einfluss des N. facialis auf die Bewegungen des Gaumensegels. Heidelberg 1849.

[2] Nuhn, Versuche an einem Enthaupteten nebst erläuternden Versuchen an Thieren. Zeitschr. f. rat. med. N. F. III. Bd. S. 129.

[3] Longet, l. c.

[4] Longet, Journ. des connaissances médico-chir. von Trousseau und Libaudy.

pour se rendre à leur destination...... Il en résulte qu'à mes yeux le nerf facial préside à la contraction de tous les muscles du voile palatin, excepté le péristaphylin externe (Tensor palati).«

Nach Hyrtl[1] besteht der N. petrosus superficialis major »theils aus Fasern, welche vom Ganglion sphenopalatinum zum Communicans ziehen, um diesem senorische Fasern zuzuführen, theils aus solchen, welche umgekehrt vom Communicans zum Ganglion sphenopalatinum herüberkommen und es ermöglichen, dass die....Nervi palatini descendentes auch gewisse Gaumenmuskeln (Levator palati mollis und Azygos uvulae) versorgen können...., wodurch bei einseitiger Lähmung des facialis, das Zäpfchen eine Abweichung nach der gesunden Kopfseite zeigt: — nicht constant —«.

In ähnlicher Weise beschreibt ihn Langer[2]: »Der Zweig isolirt sich bereits im Knie und geht durch den Sulcus petrosus auf der oberen Pyramidenfläche zum N. vidianus, dessen weisse Portion er bildet und gelangt endlich zum Ganglion sphenopalatinum des zweiten Trigeminusastes....er beherrscht den Levator palati.«

S. Meyer sagt[3]: »Da die Gaumenfasern des Facialis aller Wahrscheinlichkeit nach ihren Verlauf durch den N. petrosus superficialis major nehmen, so gibt das Auftreten der (Lähmungs-) Erscheinungen am Gaumen einen Fingerzeig dafür, den Sitz der Nervenläsion im Niveau des Ganglion geniculi oder centralwärts zu vermuthen« und schliesslich erwähnen wir Merkel[4]: »Schon sein (des N. facialis) im Schläfenbein gelegenes Ganglion geniculatum sendet durch den N. petrosus superficialis major Fasern nach dem Ganglion nasale, welche endlich in den Gaumenmuskeln anlangen; woher es sich erklärt, dass bei centraler Lähmung des N. facialis auch Lähmung der entsprechenden Gaumenseite mit Schiefstand des Zäpfchens nach der gesunden Seite hin beobachtet wird.«

Nach anderen Forschern hingegen ist der N. facialis nicht der alleinige Nerv, von dem der Levator veli palatini seine

[1] Hyrtl, l. c.

[2] Langer, l. c.

[3] In L. Hermann's Handbuch der Physiologie 1879. III. Bd. I. Th. S. 255.

[4] Merkel, Handbuch der topographischen Anatomie. 1890.

motorischen Fasern erhält. Henle[1] sagt: »Die schräge Stellung der Uvula bei einseitiger Lähmung des Facialis, sofern die Ursache der Lähmung im Centralorgan oder im Schläfenbein liegt, spricht dafür, dass die Gaumenmuskeln ihre Nerven zum Theil vom Facialis empfangen und weiter, da dies nur auf dem Wege vom Knie des letztgenannten Nerven durch den N. petrosus superficialis major, das Ganglion nasale und die Nn. palatini möglich ist, dass der N. petrosus superficialis major motorische Fasern führt, die vom Ganglion geniculatum zum Ganglion sphenopalatinum ziehen«; doch fügt er hinzu: »der directe experimentelle Beweis für diese Ansicht ist aber noch nicht mit der wünschenswerthen Sicherheit geführt«. An anderer Stelle sagt er dann: »Mit dem R. pharyngeus des Glossopharyngeus und mit sympathischen Zweigen bilden sie (die vom Plexus ganglioformis abgehenden Vagusfasern) den Plexus pharyngeus, der......seine Äste strahlenförmig gegen Schlund und Gaumen entsendet......die terminalen Zweige des Plexus pharyngeus sind wahrscheinlich gemischter Natur......jedenfalls fiele den motorischen Fasern der Vaguswurzel des Plexus pharyngeus die Innervation des M.......petro-staphylinus und palato-staphylinus zu.«

Schwalbe[2] äussert sich hierüber folgendermassen: »Physiologische und klinische Beobachtungen, sowie sorgfältige Zerfaserungen ergaben, dass er (der N. petrosus superficialis major) jedenfalls motorische Fasern enthält, welche aus der Bahn des Facialis stammen und vom centralen Theil des Facialis am Ganglion geniculatum in den N. petrosus superficialis major übertreten. Diese Fasern gehen vom Ganglion sphenopalatinum aus mit den Nn. palatini zum Gaumensegel und innerviren den Levator veli palatini... Bei Facialislähmungen, deren Ursache centralwärts vom Hiatus Fallopiae sich befindet, wird deshalb Schiefstellung des Gaumensegels mit Abweichung nach der gesunden Seite beobachtet.... überdies steht es fest, dass ein Zweig des N. pharyngeus superior zum Levator veli

[1] Henle, l. c.
[2] Schwalbe, l. c

palatini und Azygos uvulae geht, so dass diese beiden Muskeln von zwei Seiten vom Facialis und Vagus innervirt werden.«

Auch nach Luschka[1] stammen die motorischen Nerven des Levator palati mollis »aus dem Vagus, welcher durch Vermittelung der Rami pharyngei Fasern an den M. azygos uvulae, Levator veli und an den M. pharyngo-palatinus abgibt . . . und . . . aus dem N. facialis« und Brücke[2] sagt: »Jetzt muss man zugeben, dass die Ansicht die richtige ist » . . . «, indem angegeben wird, dass auf Reizung der Wurzel (N. glossopharyngeus) Contractionen im M. stylopharyngeus, im Constrictor pharyngis medius, im Levator palati mollis und im Azygos uvulae erzielt worden seien. Wir sehen also eine zweite Quelle für die motorische Innervation des weichen Gaumens; die erste haben wir im N. facialis kennen gelernt.« . . . »In neuerer Zeit . . . hat man durch Reizung des Vagus an der Wurzel desselben Muskelzusammenziehungen erhalten . . . im Levator palati mollis.«

Was die klinischen Beobachtungen betrifft, so hat schon im Jahre 1831 Montault[3] bei halbseitiger Facialislähmung Paralyse des Zäpfchens und einer Hälfte des weichen Gaumens beschrieben, gleich darauf folgten Mittheilungen hierüber von Cruveilhier, Diday, Séguin etc., und jetzt werden von den klinisch beobachteten Erscheinungen der Gaumenlähmung wichtige Rückschlüsse auf vorhandene Veränderungen im Verlaufe des N. facialis gemacht. Ueber die Lähmungserscheinungen im Gaumensegel sagt Erb:[4] »Trotz aller Untersuchungen und Debatten über diese Erscheinungen sind dieselben noch nicht bis in alle Details geklärt. Bekanntlich gehen vom Knie des Facialis motorische Fasern durch den N. petrosus superficialis major zum Ganglion spheno-palatinum und von diesem zum Gaumensegel. Hier dienen sie der Innervation einzelner Gaumensegelmuskeln (vorwiegend des Levator veli palatini). Liegt nun die Lähmungsursache oberhalb des Ganglion geniculi,

---

[1] Luschka, l. c.

[2] Brücke, Vorlesungen über Physiologie. 1875.

[3] Montault, Thèse inaug. 1831.

[4] Erb, Im Handbuch der speciellen Pathologie und Therapie von Ziemssen.



so werden die Gaumensegelfasern von derselben mitbetroffen und gelähmt ...

»Wir sind jetzt durch unsere bisherigen Erfahrungen in den Stand gesetzt, sowohl in der peripheren Bahn des Facialis, wie in seiner centralen mehrere Unterabtheilungen zu unterscheiden, die wir aus den vorhandenen Symptomen mit einiger Sicherheit von einander trennen können. Die dazu dienlichen Anhaltspunkte geben die von dem peripheren Facialis abgehenden Äste, der N. auricularis post., die Chorda tympani, der N. stapedius, der Petrosus superficialis major .. Lähmung aller äusseren Zweige. Störung des Geschmackes und Gaumensegelparese bedeutet Läsion in der Gegend des Ganglion geniculatum, weil in diesem die Geschmacksfasern ein- und die Gaumensegelfasern austreten.«

In ähnlicher Weise äussern sich die meisten Kliniker. Eichhorst[1] fügt jedoch noch hiezu: »Wir müssen uns hier mit den gegebenen klinischen Erscheinungen begnügen; zu ihrer genaueren anatomischen Begründung reichen unsere Kenntnisse noch nicht hin, sowohl in Bezug auf die anatomische Zergliederung dieser verwickelten Nervenbahnen, als auch auf experimentelle und pathologische Erscheinungen«, und Valentin[2] sagt: »Soviel ist gewiss, dass wahrscheinlich der Antlitznerv längs des ganzen Felsenbeinnerven und bis zum Gehirn angegriffen sein kann, ohne dass sich eine Schiefstellung des weichen Gaumens nothwendig verräth.«

Erwähnt soll hier noch werden, dass Sanders,[3] der angibt, dass der grösste Theil der für den M. Levator veli palatini bestimmten Nervenfasern aus dem N. facialis stammt und der weiter betont, dass das wesentliche Merkmal der Gaumenlähmung in einer vertikalen Erschlaffung, einem Tieferhängen des Velum und einer geringeren Wölbung des betreffenden Gaumenbogens bestehe, in einem Falle bei Facialislähmung den Levator palati mollis nur unvollkommen gelähmt fand, obgleich auf der kranken Seite Taubheit eingetreten war, so dass man

[1] Eichhorst, Handbuch der speciellen Pathologie und Therapie. 1885.

[2] Valentin, Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 1848. II. S. 385.

[3] Sanders, Paralysis of the palate in fac. paral. Edinb med. Journ. 1865. August. S. 141. — Citirt nach L. Hermann, l. c.

auf eine hoch oben liegende Ursache schliessen musste, und schliesslich sei hier noch ein Fall von Eisenlohr[1] angeführt, in welchem es sich um eine Hemibulbärparalyse handelte: unvollständige Anaesthesie des linken Trigeminus mit Ausnahme der Mund- und Wangenschleimhaut, Anaesthesie der tiefer stehenden, gelähmten linken Hälfte des Velum, erschwertes Schlucken, Lähmung und Unempfindlichkeit der linken Kehlkopfhälfte. Die Section ergab: auf der linken Seite der Medulla oblongata einen alten myelitischen Herd, der vom unteren Ende des Abducenskerns bis zur ersten Cervicalwurzel herabreichte; Erkrankung des Tuberculum Rolandi, der gelatinösen Substanz des Hinterhorns, der Wurzeln des Accessorius und Vagus, des ganzen Vaguskerns, zum Theil auch der aufsteigenden Trigeminuswurzel, der innersten Abschnitte des Seitenstrangkerns und des corpus restiforme und theilweise des inneren Accessoriuskerns. Der bulbäre Theil des Accessoriuskerns, der Hypoglossus und Facialis waren jedoch intact.

Zur Eruirung der motorischen Wurzelfasern des M. Levator veli palatini habe ich ebenfalls Kaninchen, Hunde und Katzen verwendet. Die Versuchsanordnung war beim Kaninchen folgende: Das narkotisirte Thier wurde auf den Operationstisch in der Rückenlage festgebunden, tracheotomirt, die Membrana thyreo-hyoidea der ganzen Länge nach gespalten, ebenso auch der Schildknorpel und die Epiglottis abgetragen, so dass der freie Rand des weichen Gaumens und dieser selbst in einer Höhe von etwa 1·5 *cm* beobachtet werden konnte. Dann wurde das Thier in die Bauchlage gebracht und die Vaguswurzeln nach Spaltung der Membrana obturatoria und Entfernung schmaler Knochenleisten des Os occipitis blossgelegt.

Reizung des oberen Bündels (1 in Fig. 1, S. 387) ergab keinerlei Bewegung am Velum; auch Reizung des Accessoriusstammes und seiner Wurzelfasern (3) hatte weder an den Rachenwänden, noch am Gaumensegel irgend eine Bewegung zur Folge, und bei Reizung der unteren Fasern des mittleren

[1] Eisenlohr, Zur Pathologie der centralen Kehlkopflähmungen. Arch. f. Physiologie. 1888.

Bündels war ebenfalls nichts zu sehen; wurden jedoch die oberen Fasern dieses Bündels (z) gereizt, so contrahirte sich der Levator veli ganz deutlich, der weiche Gaumen wurde asymmetrisch gehoben, er näherte sich auf der gereizten Seite dem Kopfende des Thieres, die Concavität des freien Velumrandes wurde stärker und die Schleimhaut an der vorderen Fläche des Gaumensegels in der Ausdehnung von etwa 1·5 *cm* in bogenförmige, dem freien Rande mehr oder weniger parallelle Falten gelegt; überdies war ein Vorspringen der hinteren Gaumenbögen und, soweit das intacte Gaumensegel einen Einblick gestattete, Contraction der Schlundschnürer zu sehen.

Dann wurden vom Os occipitis grössere Stücke abgetragen, so dass ein Theil des Kleinhirns zur Seite geschoben und der Facialis- und Trigeminusstamm blossgelegt werden konnten. In den meisten Fällen athmete das Thier noch von selbst und nun wurden nach Durchschneidung der genannten Nerven die peripheren Enden derselben unipolar gereizt. Bei Reizung des N. facialis sah man Contraction der Gesichts- und Ohrmuskeln, am Gaumensegel war jedoch gar keine Bewegung zu sehen; Reizung des N. trigeminus ergab Contraction der Kaumuskeln und des M. mylo-hyoideus, aber auch da war am Velum von der künstlichen Öffnung aus keine Veränderung und jedenfalls keine Hebung desselben zu bemerken.

Sehr lehrreich waren einige Versuche, bei denen Folgendes zu beobachten war: die Versuchsanordnung war im Wesen dieselbe geblieben, nämlich Eröffnung des Rachens von der Vorderseite des Halses, Blosslegung der Vaguswurzeln, Entfernung von Theilen des Hinterhauptbeines und Freilegung der Facialis- und Trigeminuswurzel. Bei schwachen Strömen war das zu sehen, was soeben beschrieben wurde: Hebung des Gaumensegels bei Reizung der oberen Fasern des mittleren Bündels und vollständige Ruhe desselben bei Reizung der unteren Fasern dieses Bündels, sowie des ganzen oberen Bündels, des N. trigeminus und Facialis.

Da nun einige dieser Versuchsthiere verhältnissmässig rasch zugrunde gingen, so dass auch von der inzwischen eingeleiteten künstlichen Athmung wegen Herzstillstandes Abstand genommen wurde, so mussten die Ströme allmälig verstärkt

werden, um noch den Trigeminus- und Facialisstamm zu erregen und die Kaumuskeln und die Muskeln des Gesichtes und der Ohrmuschel zur Contraction zu bringen, während zur Erregung des mittleren Bündels sowie der Vaguswurzeln überhaupt, die sich stets viel erregbarer erwiesen, noch bedeutend schwächere Ströme ausreichten. Bei stärkeren Strömen, die eine deutliche Contraction der Gesichts- und Ohrmuskeln zur Folge hatten, sah man nun auch bei Berührung der N. facialis Hebung des weichen Gaumens, wurden sie jedoch etwas abgeschwächt, so dass man keine Contraction der Gesichtsmuskeln erzielen konnte, so verblieb auch das Velum in der Ruhelage. Doch gelang es noch durch Berührung des zwischen Facialis- und Vagusursprung befindlichen Theiles der Felsenbeinpyramide, je näher zum Vagus, desto sicherer, Contraction des Levator veli palatini zu erzielen und am ausgiebigsten war die Contraction bei Berührung der Vaguswurzeln selbst. In dem Masse, als die Erregbarkeit der Nerven sank, wurde auch die Entfernung, in der man noch Contraction des Levator veli palatini bekommen konnte, geringer und desto mehr concentrirte sich diese Stelle auf die Vaguswurzeln, bis schliesslich die Contraction des Gaumenhebers wieder nur vom mittleren Bündel erzielt werden konnte. Wurden nun wieder stärkere Ströme angewendet, so wuchs auch der Radius um die Vaguswurzel herum, innerhalb dessen man eine Hebung des Gaumensegels auslösen konnte und bei noch stärkeren Strömen konnte der Levator palati wieder durch Berührung des N. facialis oft noch ganz gut erregt werden, wobei Stromschleifen auch auf den N. trigeminus übersprangen.

Jedenfalls wäre es möglich, manche Angaben früherer Autoren über die Abhängigkeit des M. levator veli palatini vom N. facialis auch hierauf zurückzuführen, umsomehr, als sie ihre Versuche nicht an lebenden, sondern an frisch getödteten und enthaupteten Thieren machten, bei denen immerhin so starke Ströme angewendet werden mochten, dass Stromschleifen auf die leicht erregbaren Vaguswurzeln übersprangen.

Es wäre aber auch möglich, dass, wie dies Volkmann[1] einmal gesehen, bei Reizung des N. facialis der weiche Gaumen

[1] Volkmann, l. c.



indirect durch die Zunge gehoben wird, so dass der Verdacht entstehen könnte, die Hebung des Gaumensegels sei direct vom N. facialis abhängig; doch könnte man sich in einem solchen Falle Klarheit verschaffen, indem man die Muskeln, welche hiebei thätig sind, den M. styloglossus und digastricus maxillae, die vom N. facialis versorgt werden, durchschneidet und ihre Wirkung ausschaltet.

Der weiche Gaumen des Kaninchens zeichnet sich durch eine ausserordentliche Länge aus und man kann von der künstlichen Öffnung aus nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ desselben direct beobachten; ich habe daher in den folgenden Versuchen, in denen ich zum Theil auch bei der Blosslegung der Wurzeln anders vorgegangen bin, den Gaumen von vorne durch den Mund beobachtet. Es wurde blos der Oberkiefer des Thieres in der Weise wie bereits beschrieben fixirt, so dass der Unterkiefer abducirt werden konnte, die Wange von den Mundwinkeln aus nach hinten durchtrennt, die Schädelhöhle durch Trepanation und mehr oder weniger vollständige Entfernung des Schädeldaches eröffnet, die Grosshirnhemisphären von der Schädelbasis abgehoben, Theile derselben auch stumpf entfernt und der Ursprung des N. facialis und trigeminus blossgelegt. Die Blutung stand oft schon nach kurzer Zeit; dann wurden — indem die Zunge des Thieres behufs besserer Besichtigung des weichen Gaumens herausgezogen und an der Wurzel stark niedergedrückt wurde — die Wurzeln der genannten zwei Nerven durchschnitten, wobei es zu Contraction der Kau- und Gesichtsmuskeln, aber zu keinerlei Bewegung am Gaumen kam und das periphere Ende der durchschnittenen Nerven mit der Platinelektrode gereizt; diese wurde auch in den Nerven eingestochen und eine Strecke weit in den Knochenkanal eingeführt; die Gesichtsmuskeln wurden wol erregt, aber am Levator veli palatini war keinerlei Contraction zu sehen und ebensowenig konnte durch Reizung der Trigeminuswurzel eine Hebung des weichen Gaumens erzielt werden.

Lebte das Thier noch und war auch Herzschlag vorhanden, so wurden die Vaguswurzeln rasch blossgelegt und mit sehr schwachen Strömen, schwächeren, als bei Reizung des N. facialis und trigeminus, gereizt. Bei Berührung des mittleren

Bündels — eine genaue Differenzirung der einzelnen Fasern dieses Bündels war jetzt nicht möglich, weil die Spannung fehlte — entstand ausgiebige Hebung des weichen Gaumens. Während des Versuches mussten in dem Masse, als die Erregbarkeit der Nerven sank, stärkere Ströme angewendet werden, um noch in den vom N. trigeminus und facialis abhängigen Muskeln Contractionen zu erzielen und stets konnte man auch hier mit diesen starken Strömen den Levator veli palatini von dem zwischen Facialis- und Vagusaustritt liegenden Knochen erregen, am ausgiebigsten allerdings von den Vaguswurzeln selbst.

Noch besser konnte die Hebung des weichen Gaumens an Katzen gesehen werden, bei denen die Beobachtung vom Munde aus leichter, dagegen die Blosslegung der Vaguswurzeln — nach Spaltung der Membrana obturatoria — und die Differenzirung der einzelnen Fasern des mittleren Bündels schwieriger war. Es wurde daher vorgezogen, das Schädeldach ebenso zu entfernen, wie in einigen Versuchen beim Kaninchen und die Vaguswurzeln und zugleich auch den Facialis- und Trigeminusstamm nach Entfernung des Gehirns blosszulegen.

Bei Durchschneidung des oberen Bündels war Contraction des M. stylopharyngeus und bei Durchschneidung des mittleren Bündels unter anderem auch Hebung des weichen Gaumens zu sehen. Die Erregbarkeit ist bei der Katze ausserordentlich anhaltend, so dass man mit den ursprünglichen Strömen fast noch eine halbe Stunde nach eingetretenem Tode experimentiren kann, ohne sie verstärken zu müssen. Bei Reizung des oberen Bündels konnte die Contraction des M. stylopharyngeus auf der gereizten Seite und bei Reizung des mittleren Bündels Verengerung des unteren Rachenabschnittes (M. constrictor pharyngis inferior und medius) und nebst Vorspringen der Gaumenbögen, wovon weiter unten ausführlich gesprochen werden soll, Hebung des weichen Gaumens auf der betreffenden Seite constatirt werden.

Zur Erregung des Facialis- und Trigeminusstammes waren auch hier stets etwas stärkere Ströme nothwendig und bei Reizung dieser Nerven war von einer Hebung des Gaumensegels nichts zu sehen. Wurde bei derselben Stromstärke der

Knochen zwischen den Austrittsöffnungen dieser beiden Nerven, vom N. facialis beginnend abgetastet, so kamen allmälig immer deutlichere Contractionen des Levator veli palatini zum Vorschein, bis sie in der Nähe der Glossopharyngeo-vagus-Wurzel und bei Reizung dieser selbst am ausgiebigsten wurden. Eine Differenzirung der einzelnen Bündel, der oberen und mittleren Fasern nach ihren Functionen wurde erst nach Abschwächung des Stromes möglich.

Wir müssen demnach die motorische Wurzel des Levator veli palatini in die oberen Fasern des mittleren Bündels verlegen, und wenn es auch zuweilen vorkam, dass sich diese Wirkung auch bei möglichst schwachen Strömen, für die es ja in dieser Richtung kein absolutes Mass gibt, bei Berührung des oberen Bündels einstellte, so glaube ich diese Wirkung nicht einmal auf individuelle Verschiedenheiten, sondern auf Stromschleifen zurückführen zu müssen, denn erstens war die Levatorwirkung bei Reizung der oberen Fasern des mittleren Bündels bei genügender Stromstärke eine constante, während sie bei Reizung des oberen Bündels mit denselben Strömen in der Regel ausblieb, und zweitens war in jenen Fällen, in denen auch Reizung des oberen Bündels Contraction des Gaumenhebers ergab, die Hebung des Gaumensegels immer ausgiebiger, wenn sie durch Berührung der oberen Fasern des mittleren Bündels ausgelöst wurde.

#### 4. Nervenwurzeln des M. tensor palati mollis.

Mit grösseren Schwierigkeiten war wegen seiner tiefen und versteckten Lage die Beobachtung des Tensor palati mollis verbunden; es soll daher auch hier einer Beschreibung desselben, insbesondere seiner Insertion und Ausbreitung beim Kaninchen und Hunde und vergleichsweise auch beim Menschen vorausgeschickt werden.

Nach Hyrtl[1] »liegt der Tensor palati s. circumflexus s. spheno-salpingo-staphylinus als ein glatter und dünner Muskel an der äusseren Seite des Levator zwischen ihm und dem Ursprung des Pterygoideus internus. Er entspringt

[1] Hyrtl, l. c.

an der Spina angularis des Keilbeins und an der knorpeligen Ohrtrompete, umschlingt mit seinen beiden Endsehnen den Haken der inneren Lamelle des Flügelfortsatzes und lässt die Fasern dieser Sehne im weichen Gaumen ausstrahlen, wo sie theils an den hinteren Rand des harten Gaumens sich inseriren, theils mit jenen des gegenständigen Tensor verschmelzend eine Aponeurose erzeugen, welche als die feste Grundlage des weichen Gaumens angesehen werden mag.«

Beim Hunde beginnt er nach Ellenberger und Baum[1] mit dem M. levator palati »gemeinsam am Processus styliformis des Tympanicum und liegt anfangs lateral an demselben; dann trennen sich beide Muskeln. Der Tensor geht an der Tuba, respective seitlich an der Schädelbasis herab und gelangt, sich verbreiternd, an die laterale Fläche des Pterygoideum, schlägt sich, sehnig werdend, um den freien Rand desselben herum und endet in der Fascie des Gaumensegels. Dabei bildet er noch ein Fascienblatt, welches den Levator veli überzieht und bis zum freien Rand des Segels herabreicht. Der Muskel liegt dem M. pterygoideus dicht an.«

Krause[2] beschreibt diesen Muskel beim Kaninchen folgendermassen: »Ursprung: laterale Fläche der Lamina medialis des Processus pterygoideus ossis sphenoidalis. Insertion: Der Muskel geht in eine glänzende platte Sehne über, welche sich um den Hamulus pterygoideus herumschlägt und in transversaler Richtung in das Velum palatinum ausstrahlt.«

Was die Innervation des M. tensor palati mollis betrifft, so konnte Volkmann[3] entgegen den Angaben früherer Forscher über die Abhängigkeit desselben vom N. trigeminus, bei seinen Versuchen an geköpften Thieren durch Reizung der Trigeminuswurzel keinerlei Bewegung am weichen Gaumen erzielen. »Bei einem frisch getödteten Kalbe wurde die kleine Wurzel des Nerven (des N. trigeminus) galvanisch gereizt, worauf so heftige Kaubewegungen entstanden, dass die Zähne klappernd aneinanderschlugen; dasselbe Experiment gelang

[1] Ellenberger und Baum, l. c.
[2] Krause, l. c.
[3] Volkmann, l. c.

auch bei anderen Thieren... Reizung der kleinen Wurzel erregt in folgenden Muskeln deutliche Zusammenziehungen: Mylohyoideus, vorderer Bauch des Digastricus maxillae, Temporalis, Massetericus und Pterygoideus internus... nie bewegte sich bei Reizung des fünften Paares der Buccinator oder Mundwinkel... ebensowenig der weiche Gaumen.... Ich glaube behaupten zu dürfen, dass sich der motorische Einfluss des Quintus auf die oben genannten Muskeln beschränkt, indem die abweichenden Angaben meiner Vorgänger auf anatomischen und pathologischen Beobachtungen zu beruhen scheinen, die weniger Sicherheit bieten, als meine zahlreichen, immer mit gleichem Erfolge angestellten Versuche.«

Hingegen hat Hein[1] die Abhängigkeit des Tensor palati mollis vom N. trigeminus nachweisen können; um den Muskel zur Ansicht zu bringen, sägte er den Schädel der Länge nach auseinander und erst nachdem der Bauch des hinter dem Haken des Flügelfortsatzes versteckten Tensor frei zu Tage lag, konnte er Contractionen desselben bei Reizung des N. trigeminus sehen.

Die Ansicht, dass der N. trigeminus der motorische Nerv des Tensor palati mollis ist, wird auch von den neueren Autoren durchwegs vertreten. Nach Luschka[2] gibt der dritte Ast des fünften Nerven vermittelst des N. pterygoideus internus ein Fädchen an den M. tensor veli palatini ab, und Longet[3] sagt: »...le nerf facial préside à la contraction de tous les muscles du voile palatin, excepté le péristaphylin externe (Tensor veli palatini) qui est animé, comme on le savait, par la racine motrice du trijumeau«.

Nach Henle[4] »entspringt aus der vorderen Spitze des Ganglion oticum der Nervulus ad M. sphenostaphylinum und geht schräg vor-, lateral- und abwärts zum hinteren Rand des genannten Muskels. Auch dieser Nerv lässt sich zuweilen innerhalb des Ganglions zu dem N. pterygoideus internus zurückverfolgen«.

---

[1] Hein, l. c.
[2] Luschka, l. c.
[3] Longet, l. c.
[4] Henle, l. c.

Die Versuche habe ich in der Weise ausgeführt, dass beim narkotisirten Thier der Unterkiefer abducirt, der Mund weit geöffnet und beim Kaninchen überdies auch die Wange von den Mundwinkeln aus gespalten wurde. Dann wurde nach vorgenommener Trepanation des Schädels so viel Raum geschaffen, dass das Grosshirn von der Schädelbasis abgehoben — nach Entfernung des knöchernen Tentorium cerebelli beim Hunde und bei der Katze – der Trigeminusursprung blossgelegt und der Stamm an seiner Austrittsstelle durchschnitten werden konnte. Bei Reizung des peripheren Endes des durchschnittenen Nerven konnte man nebst Contraction der Kaumuskeln und einer energischen Adductionsbewegung des Unterkiefers am weichen Gaumen auf der gereizten Seite eine Vorwölbung constatiren, die in der Höhe des Hamulus pterygoideus, zwischen diesem und der Medianlinie zuweilen ziemlich deutlich ausgesprochen war, zum Theil aber, namentlich in markirteren Fällen auch die Mittellinie überschritt, beim Kaninchen etwa 0·5 *cm* bis zum hinteren Rand des harten Gaumens heranreichte und in verticaler Richtung in einer Ausdehnung von 1·5 *cm* bemerkbar war; die Wölbung, welche der weiche Gaumen in der Ruhelage an dieser Stelle aufweist, wurde geringer, so dass er eine plane Fläche darstellte und in der Mitte sogar ein wenig convex in die Mundhöhle vorsprang.

Man hätte vielleicht auch vermuthen können, dass es sich nicht um eine Contraction des M. tensor veli palatini, sondern anderer in der Nähe befindlicher Muskeln, insbesondere des M. pterygoideus internus, der sich bei Reizung des M. trigeminus ebenfalls contrahirt und somit um eine passive Bewegung des weichen Gaumens handelt. Ich habe daher beim Hunde und bei der Katze über der sich vorwölbenden Stelle die Schleimhaut abgelöst, die senkrecht verlaufenden Levatorfasern durchgeschnitten und die sehnige Ausbreitung des Tensor palati mollis blossgelegt. Wurde nun der Trigeminusstamm gereizt, so zeigte sich nach aussen von der Medianlinie an dieser Stelle hinter dem M. levator veli palatini ganz deutlich eine Retraction der sehnigen Fasern, eine Bewegung derselben nach aussen, eine Verziehung der Tensorsehne gegen den Hamulus pterygoideus hin.

Demnach liegen die motorischen Fasern des Tensor palati mollis, wie von den meisten Autoren angegeben wurde, in der motorischen, kleinen Wurzel des N. trigeminus.

### 5. Die Nervenwurzeln des M. palato-pharyngeus und palatoglossus.

Die Beobachtung des M. palato-pharyngeus bereitet zwar keine Schwierigkeiten, hingegen ist gegebenenfalls die Entscheidung ob sich der M. palato-glossus contrahirt umso schwieriger; daher mögen, wie in den vorhergehenden Abschnitten, auch hier diese Muskeln beim Hunde und beim Kaninchen beschrieben und vergleichsweise auch ihr Verhalten beim Menschen erwähnt werden. Diese beiden Muskeln liegen in den gleichnamigen Schenkeln des weichen Gaumens eingeschlossen; der M. palato-pharyngeus »hängt mit der Aponeurose des Tensor palatinus zusammen, auf welcher auch die Fasern der beiderseitigen Palato-pharyngei bogenförmig in einander übergreifen.... er befestigt sich theils am hinteren Rand des Schildknorpels, theils verliert er sich in der hinteren Pharynxwand, deren Längsmuskelfasern er vorzugsweise zu liefern scheint.«[1] Den M. glosso-palatinus s. Constrictor isthmi pharyngo-oralis beschreibt Luschka[2] in folgender Weise: »Auf jeder Seite geht aus dem Seitenrand der Zungenwurzel ein plattes dünnes Fleischbündel aus, welches theils von der Schleimhaut der Zunge entspringt, theils eine Fortsetzung von Fasern des M. stylo-glossus, theils mit den hintersten Fasern des M. transversalis linguae continuirlich ist. Dasselbe bildet den hauptsächlichen Inhalt des Arcus glosso-palatinus, steigt schräg von der Mandel medianwärts empor, fliesst unter der Schleimhaut und Drüsenschichte an der vorderen Seite des weichen Gaumens mit dem der anderen Seite grösstentheils bogenförmig zusammen.«

Beim Hunde bilden »die Arcus palato-glossi nach Ellenberger und Baum[3] zwei sehr deutliche, ziemlich senkrecht

---

[1] Hyrtl, l. c.
[2] Luschka, l. c.
[3] Ellenberger und Baum, l. c.

gestellte und nur etwas oral verlaufende, zum Seitenrand der Zunge ziehende Falten. Die Arcus palato-pharyngei »...« sind stärker als die ersteren und spalten sich bald nach ihrem Ursprung in zwei Schenkel; der eine (kürzere) von diesen zieht schräg zur lateralen und aboralen Wand des Pharynx, um sich allmälig in der Schleimhaut zu verlieren, während der andere (längere) Schenkel an der Seitenwand des Pharynx bis zum Kehldeckel geht und sich mit dem der anderen Seite vereinigt, indem er dabei gleichzeitig in die Pharynxschleimhaut ausstrahlt.«... »Beim Hunde sind beide Muskeln (der M. palatinus et palato-pharyngeus) miteinander verschmolzen; der gemeinschaftliche Muskel entspringt mit einer dünnen Sehne platt am freien Rande des Palatinum bis zum Hamulus ossis pterygoidei, woselbst er mit dem Pterygo-pharyngeus zusammenstösst, verlauft zum Theil direct aboral zum Arcus palatinus, woselbst er endet, zum Theil seitlich zur Seitenwand der Rachenhöhle, um sich an der Fascia pharyngea gegen die Raphe hin zu inseriren; er hilft dadurch die orale und Seitenwand dieser Höhle bilden. Er liegt auf der Rachenhöhlenfascie und einem Theile des Levator veli und wird zum Theil vom Stylo-glossus und Pterygoideus bedeckt. Der mediale Theil des Muskels, der median am harten Gaumen«... »entspringt und zur Mitte des aboralen Randes geht«... »stellt den eigentlichen Palatinus dar. Wirkung: Heber, Verkürzer und Spanner des Segels, Vorzieher des Schlundkopfes, Verkürzer des Rachenraumes.«

Beim Kaninchen liegen diese beiden Gaumenmuskeln ebenfalls in den gleichnamigen Gaumenbögen; während jedoch der hintere Gaumenbogen beträchtlich entwickelt und deutlich ausgesprochen ist, springt der Arcus palato-glossus nur wenig vor.

Die motorische Innervation dieser Muskel betreffend, fand Volkmann[1] bei frisch getödteten und geköpften Thieren auf Reizung der Vaguswurzeln nach Exstirpation des N. glosso-pharyngeus und accessorius Willisii »Bewegungen im M. constrictor faucium supremus, Constrictor infimus, Levator palati«

[1] Volkmann, l. c

..»und Arcus pharyngo-palatinus.« — Contractionen des M. palato-glossus konnte er nicht bekommen.

In ähnlicher Weise fand Hein[1] bei Schafen, Ziegen und Hunden auf Reizung des N. vagus Contractionen des M. palato-pharyngeus. Die Beobachtung des M. palato-glossus hingegen bereitete auch ihm grosse Schwierigkeiten; Contraction desselben konnte er, wie er meint, »wegen der Schwäche und Zartheit dieses Muskels« nicht constatiren. Weil er jedoch keine anderen Nerven in diesen Muskel hinein verfolgen und ihn auch von einem anderen Nerven nicht erregen konnte, so nimmt er seine Abhängigkeit vom N. glosso-pharyngeus an.

So wie Hein leitet auch Luschka[2] die motorischen Fasern des M. pharyngo-palatinus vom N. vagus und diejenigen des M. glosso-palatinus vom N. glosso-pharyngeus ab und Henle[3] sagt: »...jedenfalls fiele den motorischen Fasern der Vaguswurzel die Innervation der«...»Palato-pharyngei zu.«

Nach J. Müller[4] »können diese Muskeln (Levator veli palatini und M. palato-pharyngeus) auch vom Accessorius bewegt werden.« Longet[5] hingegen sagt: »Le nerf glossopharyngien se distribue à la muqueuse pharyngienne tandis que les filets venus du facial s'arrêtent spécialement, suivant moi, dans les muscles des piliers, c'est-à-dire les glosso-staphylins et pharyngo-staphylins.«

Es wurde oben bereits erwähnt, dass Sanders[6] in einem Falle bei Facialislähmung den Levator palati mollis nur unvollkommen, und den M. palato-glossus und palato-pharyngeus gar nicht gelähmt fand, obgleich auf der kranken Seite Taubheit eingetreten war, so dass man auf eine hoch oben liegende Ursache schliessen musste, was jedenfalls gegen eine Abhängigkeit der genannten Muskeln vom Facialisstamm sprechen würde.

Zur Eruirung der motorischen Wurzelfasern des M. palato-pharyngeus wurde das narkotisirte Thier in einer Reihe

[1] Hein, l. c.
[2] Luschka, l. c.
[3] Henle, l. c.
[4] J. Müller, Handbuch der Physiologie des Menschen. 1844.
[5] Longet, l. c.
[6] Sanders, l. c.



von Versuchen in der Rückenlage auf den Operationstisch festgebunden und nach vorgenommener Tracheotomie, sowie Spaltung der Membrana thyreo-hyoidea und Cartilago thyreoidea der untere Theil des tief herabhängenden Gaumensegels sammt seinen bogenförmigen Fortsetzungen und ihrem Übergang in die hintere, seitliche Rachenwand zur Ansicht gebracht. Dann wurden in der Bauchlage des Thieres die Wurzelfasern des N. glosso-pharyngeo-vagus und accessorius in der ebenfalls beschriebenen Weise nach Durchtrennung der Membrana obturatoria zugänglich gemacht und die einzelnen Fasern mit der Elektrode abgetastet.

Reizung des oberen Bündels ergab am Arcus palato-pharyngeus keine Veränderung, weder bei Berührung der oberen noch der unteren Fasern desselben, wurden jedoch die oberen Fasern des mittleren Bündels gereizt (Fig. 1, z. S. 387), und zwar dieselben, von denen man den Levator veli palatini und die Constrictoren des Rachens erregen konnte, so erfolgte nebst einer Hebung des Gaumensegels seitlich von der Mittellinie (Levator palati) und einer Verengerung des Rachens (Constrictor pharyngis inferior und medius — der obere war von hier aus nicht zu sehen) eine sehr ausgiebige Contraction des M. palato-pharyngeus: starkes Vorspringen der hinteren Gaumenbögen und ein Vorrücken derselben gegen die Mittellinie auf der gereizten Seite. Von den unteren Fasern des mittleren Bündels konnte keine Contraction dieses Muskels bewirkt werden und ebenso wenig von den Accessoriuswurzeln.

Naturgemäss konnte auch hier nur die Wirkung der schwächsten Ströme verwerthet werden, bei denen es überhaupt noch zu einer Contraction kam, denn wurden die Ströme etwas verstärkt, so konnte man namentlich auch durch Berührung der unteren Fasern des oberen Bündels und schliesslich auch von den Accessoriuswurzeln Contraction des M. palato-pharyngeus auslösen; man sah jedoch deutlich, dass es sich um Stromschleifen handelte, denn es trat bei Reizung des oberen Bündels gleichzeitig auch Stylo-pharyngeus-Wirkung und bei Reizung des unteren Bündels auch kräftige Contraction der Nackenmuskeln (N. accessorius) auf; — auch waren diese genannten Bewegungen bei Reizung der oberen Fasern des

mittleren Bündels zu sehen; ferner war das Vorspringen der hinteren Gaumenbögen bei Berührung dieser Fasern (z) am deutlichsten ausgesprochen und dann deuteten sich diese Bewegungen auch bei Berührung des Knochens in der Nähe der Vagus-Wurzel an. Dass vom Facialis- und Trigeminusstamm keine Contraction des M. palato-pharyngeus erzielt werden kann, davon habe ich mich bei den zu anderen Zwecken vorgenommenen Versuchen schon früher überzeugt.

Dieser Versuch wurde ebenso, wie die anderen, öfter wiederholt, auch in der gleich unten zu besprechenden Modification ausgeführt und stets dasselbe Resultat erzielt.

Die Wurzelfasern, deren Reizung Contraction des genannten Muskels ergab, konnten von jenen, welche die motorischen Nerven des Levator veli palatini und der Constrictoren des Rachens führen, nicht mit Sicherheit differenzirt werden; alle diese Erregungen schienen durch dasselbe Nervenbündelchen nach der Peripherie geleitet zu werden. Die Erregbarkeit des M. palato-pharyngeus war ungefähr die gleiche, wie die des Levator palatinus und der Constrictoren.

Um den M. palato-glossus zur Ansicht zu bringen, musste der Versuch modificirt werden. Beim Kaninchen wurde nach Fixirung des Oberkiefers die Mundspalte nach den Seiten hin künstlich vergrössert, der Unterkiefer abducirt und der Rachen von vorne durch den Mund beobachtet. Bei Reizung des oberen Bündels war am Gaumen und den Gaumenbögen nichts zu sehen, wurden hingegen die oberen Fasern des mittleren Bündels gereizt (Fig. 1 z), so sah man beide Gaumenbögen, den Arcus palato-glossus sowohl, als auch den Arcus palato-pharyngeus auf der gereizten Seite gegen die Mittellinie hin vorspringen, doch war erstens die Lageveränderung des hinteren Gaumenbogens viel ausgiebiger, als die des vorderen, und zweitens war dieses Vorspringen des Arcus palato-glossus nicht immer, in der Regel sogar nur andeutungsweise zu sehen; auch entzog sich die Contraction des M. palato-glossus, wenn schwächere Ströme angewendet wurden, vielleicht wegen der grösseren Zartheit der Muskelbündel früher dem Auge, als die des weitaus kräftigeren M. palato-pharyngeus.

Auf den ersten Blick wäre auch eine Verwechslung der Contraction des M. palato-glossus mit der Wirkung anderer in der Nähe befindlicher Muskeln, insbesondere des Schlundschnürers, möglich; doch kann derselbe höchstens die untere Partie des vorderen Gaumenbogens, nicht aber die Mitte desselben beeinflussen, während sich dieser zuweilen ganz gleichmässig und am ausgiebigsten in seiner Mitte spannte. Überdies habe ich beim Hunde und bei der Katze die Schleimhaut des vorderen Gaumenbogens abpräparirt und die dürftigen Muskelbündel blossgelegt, so dass man dann gelegentlich bei Reizung der oberen Fasern des mittleren Bündels die Contraction der Muskelbündelchen direct beobachten konnte.

Demnach verlaufen die motorischen Nerven der beiden Gaumenbogenmuskeln in den oberen Fasern des mittleren Bündels.

---

Was die einzelnen, hier in Betracht kommenden Hirnnerven betrifft, deren Function wir nun überblicken wollen, so finden sich die oben beschriebenen Versuche bezüglich des N. trigeminus mit den bisherigen Angaben in Übereinstimmung; er führt bei seinem Austritte aus dem Gehirn in seinem Stamm (kleine Wurzel) nebst anderen, namentlich für die Kaumuskeln bestimmten Fäden die motorischen Fasern für den M. tensor veli palatini.

Was den N. facialis betrifft, der vielfach mit der motorischen Innervation des Levator veli palatini und Azygos uvulae in Verbindung gebracht wird, so muss die Wurzel derselben nach diesen Versuchen von einer Betheiligung an der Innervation der genannten Muskeln mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden. Bezüglich der Zerfaserungen des N. petrosus superficialis major (Longet, Arnold, Valentin, Nuhn, Frühwald) soll hier nur bemerkt werden, dass sich die Fasern nicht continuirlich von der Wurzel bis an ihr Endziel verfolgen lassen. Hein[1] hat bei einigen Hunden den N. petrosus superficialis

[1] Hein, l. c





major von der Schädelhöhle aus, zwischen dem fünften und siebenten Nerven zerstört, um sich zu überzeugen, »ob vielleicht centrifugale Fäden des zehnten Nerven, die wohl füglich durch den Ohrast zum Stamm des siebenten Nerven gelangen könnten, aus diesem durch jene Verbindungsnerven zum Gaumenkeilbeinknoten und so zu den Gaumenmuskeln geleitet würden. Die Bewegungen dieser Muskeln erfolgten aber stets auch nach Zerstörung der Felsenbeinnerven bei Reizung des zehnten und eilften Nerven, wie sonst auch.«

Die klinischen Erfahrungen scheinen, wie oben auseinandergesetzt, der Annahme, dass der Levator veli palatini vom N. facialis abhängig ist, allerdings günstig zu sein, doch lassen sich einige Beobachtungen mit dieser Annahme nicht in Einklang bringen und insbesondere haben wir gegenüber zahlreichen, nicht näher angeführten positiven Angaben, auf die durch einen ausführlichen Sectionsbefund belegte Beobachtung von Eisenlohr hingewiesen.

Was schliesslich die Experimente betrifft, so muss angesichts der vorliegenden zahlreichen Versuche angenommen werden, dass sich bei den positiven Ergebnissen der Versuche anderer Autoren Fehler eingeschlichen haben, und insbesondere, dass es sich bei denselben um Stromschleifen gehandelt haben dürfte; die Versuche rühren nämlich zum Theil aus einer Zeit her, in der man auf Fehlerquellen, die durch Stromschleifen entstehen können, und auf Methoden, dieselben zu vermeiden, weniger aufmerksam war.

Es kommt ganz besonders in Betracht, dass ich die Versuche an lebenden Thieren ausgeführt, beziehungsweise an solchen fortgesetzt habe, die noch während der Versuche starben, und dass ich mit wenigen Ausnahmen nur jene Versuche verwerthet habe, bei denen das Thier noch am Leben war, wo also noch sehr schwache Ströme genügten, um Contractionen auszulösen, und bei denen die Gefahr der Stromschleifen wegen der schwachen Ströme eine sehr geringe war. Da sich die Gefahr der Stromschleifen aus physikalischen Gründen principiell niemals vermeiden lässt, so verfuhr ich in der Weise, dass ich bei mässiger Stromstärke das Gebiet zwischen zwei Nervenursprüngen mit der Elektrode abtastete

und beobachtete, welcher der Nervenursprünge bei Annäherung der Elektroden die betreffende Muskelaction auslöste.

Was den N. glosso-pharyngeus und vagus betrifft, so haben wir gehört, dass der N. glossopharyngeus insbesondere von Mayo und J. Müller für einen gemischten Nerven erklärt und dass die motorischen Eigenschaften desselben durch die Versuche von Volkmann und Hein sicher gestellt wurden, dass ihm aber Reid, Valentin und Longet die motorischen Eigenschaften abgesprochen haben; ebenso wurde auch der N. vagus von Goerres, Arnold, Scarpa, Bischoff, Valentin und Longet für sensorisch gehalten, während andere Beobachter, Reid, Müller, Volkmann, u. s. w. nachgewiesen haben, dass er gemischt ist.

Die Angaben über die motorischen Eigenschaften dieser Wurzelfasern werden also durch die vorstehenden Versuche bestätigt: Das obere Bündel führt die motorischen Fasern des M. stylo-pharyngeus; die unteren Fasern des mittleren Bündels hingegen, die ein anderes Aussehen haben, als die oberen, indem sie dünner und zarter sind, enthalten keine motorischen Nerven für die Rachenmuskeln, während die oberen Fasern desselben alle drei Constrictoren des Rachens, den Levator veli palatini, den M. palato-pharyngeus und palato-glossus mit motorischen Nerven versorgen. Eine Isolirung der Fädchen, welche die motorischen Elemente der einzelnen Muskeln enthalten, war bei der Feinheit der Objecte nicht möglich.

Durch diese Versuche wurde sicher gestellt, dass die motorischen Nerven der genannten Muskeln in dem oberen und mittleren Wurzelbündel verlaufen; in welcher Weise sich jedoch aus diesen Wurzeln der sogenannte N. glossopharyngeus und der sogenannte N. vagus formiren, und welche Fasern in den Stamm des einen, und welche in den des anderen eintreten, ist nicht bekannt. Es soll hier auch unerörtert bleiben, auf welchen Bahnen die motorischen Nerven von den Wurzeln zu ihrem Bestimmungsorte gelangen, insbesondere auch, welchen Weg die für den Levator veli palatini bestimmten Fasern einschlagen, doch geht aus diesen Versuchen hervor, dass die für den M. stylo-pharyngeus bestimmten und in den unteren Fasern des oberen Bündels enthaltenen motorischen

Nerven ihrem Endziel durch den N. laryngeus medius zugeführt werden.

Für die motorische Abhängigkeit des M. azygos uvulae von dem mittleren Bündel will ich nicht eintreten, da bei meinen Versuchsthieren die Uvula fehlt, doch ist es nach dem anatomischen Verhalten der Muskeln sowie nach den Angaben der Autoren, dass beide Muskeln, der Levator veli palatini und Azygos uvulae von demselben Nerven versorgt werden, wahrscheinlich, dass bei Thieren, bei denen der letztere Muskel vorhanden ist, derselbe seine motorischen Nerven ebenfalls vom mittleren Bündel der Glosso-pharyngeo-vagus-Wurzel empfängt.

Um schliesslich auch den N. accessorius zu berühren, dessen Wurzelgebiet sich in unmittelbarer Nähe des N. vagus befindet und auf welchen bei den Versuchen Stromschleifen leicht überspringen können, so soll nur erwähnt werden, dass ich bei Reizung seiner Wurzeln (3 in Fig. 1), oder vielmehr jener Fäden, welche vom mittleren Bündel zumeist durch einen kleinen Zwischenraum getrennt sind und dann in der Regel in den sogenannten N. accessorius eintreten, niemals Contractionen im Rachen oder am Weichen Gaumen gesehen habe. Es muss nämlich auch hier bemerkt werden, dass man ebenso, wie die Wurzeln des neunten und zehnten Hirnnerven, auch die des eilften anatomisch nur in ganz conventioneller Weise trennen kann, und wenn Volkmann[1] angibt, auf Reizung der Accessoriuswurzel bei einer Katze Bewegungen des Gaumensegels gesehen zu haben, so kann das daher rühren, dass er Fasern zum N. accessorius gerechnet hat, die höher oben liegen. Dass bei starken Strömen auch vom unteren Bündel Contractionen im Levator veli palatini, M. palato pharyngeus, Constrictor pharyngis etc. erzielt werden konnten, wurde oben hervorgehoben.

Auf Grund dieser Versuche können den, nach ihren Functionen geschiedenen Rachenmuskeln verschiedene Nervenwurzeln zugewiesen werden: die Verengerer des Rachens, oder vielmehr jene Muskeln, welche zur Verengerung und zum

[1] Volkmann, l. c.

Abschluss der Rachenhöhle gegen die benachbarten Räume dienen, die Constrictoren einerseits und andererseits die Mm. palato-pharyngei, palato-glossi und der Levator veli palatini, welche den Abschluss theilweise wenigstens gegen die Mund- und Nasenhöhle zu besorgen haben, erhalten ihre motorischen Nerven von den oberen Fasern des mittleren Bündels, während die Erweiterer des Rachens, die Mm. stylo-pharyngei, vom oberen Bündel versorgt werden.

Bei der stets offenen Frage, in wie weit Thierversuche auf den Menschen übertragen werden dürfen, fällt hier der Umstand ganz besonders in's Gewicht, dass die Ergebnisse dieser Versuche auch bei verschiedenen Thieren stets dieselben waren und dass beim Menschen und bei meinen Versuchsthieren nicht nur bezüglich der Nervenwurzeln, sondern auch bezüglich der betreffenden Muskeln keine wesentlichen anatomischen Unterschiede bestehen. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass beim Menschen ähnliche Verhältnisse obwalten und dass die Rachen- und Gaumenmuskeln ihre motorischen Nerven von den analogen Wurzelgebieten ableiten.

Wenn wir die an Kaninchen, Hunden und Katzen gewonnenen Resultate nach dem anatomischen Verhalten auf den Menschen übertragen, so können sie in der auf Fig. 2 (S. 388) angegebenen Weise anschaulich gemacht werden.

---

## Inhalt.

# Versuche über die respiratorische Function der Intercostalmuskeln.

I. Abhandlung.

## Der Einfluss der Intercostalmuskeln auf die Capacität des Thorax

von

J. Weidenfeld,

stud. med.

(Mit 2 Tafeln.)

Aus dem physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 14. Juli 1892.)

### I. Geschichtliche Vorbemerkungen.

Der Streit, der im vorigen Jahrhundert durch Hamberger so heftig angeregt wurde, ist heute noch nicht beigelegt, denn Jahr für Jahr erscheinen Arbeiten, die sich bald für, bald gegen die Ansicht Hamberger's aussprechen, von denen aber noch keine allgemeine Anerkennung gefunden hat.

Schon vor Hamberger hatte Vesal[1] die bis damals unangefochtene Ansicht Galen's,[2] dass die musculi intercostales externi Exspiratoren, die Mm. intercostales interni Inspirationsmuskeln wären, verworfen und sie beide für Expiratoren erklärt, weil beide Muskeln durch ihre Contraction die Intercostalräume nur verengern und damit das Volumen des Thorax verkleinern können. Trotzdem blieb die Galen'sche Lehre in der Folge noch bestehen.

---

[1] Vesal: De corporis humani fabrica. Liber II, Cap. XXXV, p. 239. Opera omnia. Herausgegeben von Boerhave, 1725.

[2] Galen: I, 3. De causis respirationis. Omnia opera, prima classis, p. 225. Venetiis 1541.

Auch Borelli[1] trat gegen die Galen'sche Lehre auf, wenngleich sich auch seine Ansicht von der Vesal's wesentlich unterscheidet. Beide Muskelgruppen haben nach ihm eine simultane hebende Wirkung. Der Zweck ihres verschiedenen Verlaufes sei, jeden Rippenpunkt in genau perpendiculärer Richtung nach aufwärts zu ziehen, welche Richtung den Diagonalen beider Muskelzüge entspräche. — Nach ihm trat Bajleus[2] mit einer ganz anderen Ansicht hervor; die verschiedene Richtung beider Muskeln sei auch Ausdruck einer verschiedenen Wirkung. Die Mm. intercostales externi seien Heber der Rippen, also Inspiratoren, die Mm. intercostales interni Senker und Exspiratoren. Zur Erklärung führte er die mechanischen Verhältnisse der Rippen und der Muskeln an. — In ganz ähnlicher Weise behandelte später Hamberger[3] den Gegenstand. Das obere Ende einer jeden Faser der Mus. intercostales interni ist von dem Gelenke der zugehörigen Rippe weiter entfernt, als das untere Ende von dem der unteren Rippe. Die Rippen selbst stellt sich Hamberger als einarmige Hebel vor, welche sich um einen Punkt drehen (um das Köpfchen der Rippe). Wenn nun diese Muskeln sich zusammenziehen, so muss die obere Rippe gegen die untere herabgezogen werden, weil für die obere Rippe der Muskel einen günstigeren Angriffspunkt hat, als für die untere. Das Herabziehen der Rippen verringert aber das Volumen des Thorax, folglich sind die Mm. intercostales interni Exspiratoren. Das umgekehrte Verhalten zeigen die Mus. intercostales externi; diese sind deshalb Rippenheber und Inspiratoren. Seine Erklärung stützt Hamberger auf eine den natürlichen Verhältnissen der Rippen und ihrer Befestigungen scheinbar entsprechende mechanische Vorrichtung. Dieses »Schema« besteht aus einem in Chanieren beweglichen aus Stäben gebildetem Parallelogramm. Ein Stab entspricht der Wirbelsäule; der gegenüberliegende dem Sternum, die beiden anderen zwei Rippen. Sie sind, der normalen Rippenstellung

[1] Borelli: De motu animalium II. Prop. 84.

[2] Bajleus: Institutiones phys. Tolosae 1700, tom III, tract. II, Art. V.

[3] Hamberger: De respirationis mechanismo et usu genuino una cum scriptis. Jenae 1749.

entsprechend, von der Wirbelsäule gegen das Sternum als schief nach abwärts geneigt zu denken.

Wenn nun an den »Rippen« dieser Vorrichtung, entsprechend den Mus. intercostales externi, Bänder gespannt werden, welche einen Zug bewirken, so erweitern sich die Intercostalräume, die Ansatzpunkte der Mm. intercostales interni entfernen sich, das »Sternum« und die »Rippen« heben sich. Das Umgekehrte findet statt, wenn die Action der Mm. intercostales interni nachgeahmt wird. Da nun ein Nähern der Ansatzpunkte eines Muskels hier gleichbedeutend mit seiner Contraction ist, so schloss Hamberger, dass die Hebung nur durch die Mm. externi und die Senkung durch die Mm. interni bewirkt werden könne.

Gegen diese Anschauung trat Haller[1] sehr entschieden auf. Er führte Vivisectionen aus, welche ihm das Gegentheil ergaben. Er sah die Intercostalräume sich inspiratorisch verkleinern, die Intercostales interni wurden hiebei gleichzeitig mit den Intercostales externi hart, woraus er schloss, dass sowohl die Mm. intercostales interni als auch die Mm. intercost. externi Inspirationsmuskeln seien.

Die mechanische Betrachtung Hamberger's suchte er durch eine andere zu entkräften. Die untere Rippe werde immer leichter gehoben, als die obere gesenkt, und zwar im Verhältniss von 8 : 1. Dadurch muss sowohl beim Wirken der Mm. externi als auch der Mm. interni die untere Rippe gegen die obere hinaufgezogen werden, weil doch immer das Bewegliche gegen das weniger Bewegliche gezogen wird. Ausserdem ist die erste Rippe fix, was hier schwer ins Gewicht fällt.

Das Schema Hamberger's entspräche demnach nicht der Wirklichkeit. An diesem zeigen die Rippen die gleiche Beweglichkeit, und es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn beim Anziehen der den Mm. intercostales interni entsprechenden Binden die Rippen nach abwärts gezogen werden.

Zwanzig Jahre währte der Kampf zwischen beiden Forschern. Die Zeitgenossen entschieden sich meist für Haller's Ansicht. In unserem Jahrhundert ist es anders

[1] Haller: Elementa physiologiae. III, p. 36.

geworden, indem sich die meisten Forscher Hamberger's Ansicht zuneigen. Trotzdem gibt es nicht wenige, die diese verwerfen.

Unter ihnen wäre Budge,[1] Duchenne[2] und in neuerer Zeit Volkmann[3] zu nennen. Budge und Volkmann zeigten die Unanwendbarkeit des Hamberger'schen Schemas auf den menschlichen Thorax, da die Rippen sich nicht, wie Hamberger annahm, um einen Punkt bewegen, sondern um Axen, welche nach Budge vom Capitulum costae zum vorderen Rippenende, nach Volkmann durch das capitulum und tuberculum gehend zu denken sind. Auf Grund dieser neuen Thatsachen kamen beide Forscher zu dem Resultate, dass beide Intercostalmuskeln gleichsinnig wirken.

Zu ähnlicher Anschauung gelangte Duchenne durch seine Untersuchungen am lebenden Menschen.

Auch Helmholtz[4] nimmt nur eine inspiratorische Thätigkeit beider Muskelarten an, indem die Exspiration keiner Muskelkraft bedürfe. Functionell unterscheiden sich beide Muskelgruppen nur insoferne, als die Mm. intercostales externi für die respiratio thoracica, und die Mm. intercostales interni für die respiratio abdominalis in Verwendung kommen dürften.

Eine ganz eigenthümliche Stellung in dieser Frage nehmen Henle[5] und Brücke[6] ein. Beide Forscher betrachten diese Muskeln überhaupt nicht als Respirationsmuskeln, sondern als bestimmt zur Regulirung der Spannung in den Intercostalräumen und zur Drehung des Thorax um eine Längsaxe.

---

[1] Budge: Über die Wirkung der Mm. intercostales. Archiv für physiologische Heilkunde. I. Band, N. F. Jahrgang 1857, S. 63.

[2] Duchenne: Physiologie de mouvements. Paris 1867.

[3] Volkmann: Zur Theorie der Intercostalmuskeln. Zeitschrift für Anatomie und Entwicklungsgeschichte. II. Band 1877, S. 159.

[4] Helmholtz: Über die Bewegungen des Brustkastens. Verhandlungen des naturhistorischen Vereines für Rheinlanden und Westphalen. Jahrg. XIII. S. 70–71. Wieder abgedruckt in Helmholtz's: Wissenschaftlichen Abhandlungen, II. Band, S. 953.

[5] Henle: Handbuch der Anatomie des Menschen. I. 3. S. 106.

[6] Brücke: Vorlesungen über Physiologie. S. 441. Wien, 1875.

Im Gegensatze zu diesen Forschern vertritt wieder Hutchinson[1] die Ansicht Hamberger's. Von den neueren Forschern schreibt v. Ebner[2] den Mm. intercostales externi eine hebende Wirkung zu; die Frage über die Wirkung der Mm. intercostales interni lässt er offen.

Landerer[3] glaubt hingegen auf Grund seiner Untersuchungen, die er gleich v. Ebner am menschlichen Cadaver angestellt hatte, den Intercostalmuskeln eine Wirkung nur per accidens zuschreiben zu können, indem diese eine ihnen übertragene Bewegung gleich Bändern fortzuleiten im Stande wären. Während der Inspiration hätten demnach die gespannten Muskeln den auf sie von den höheren Rippen übertragenen Zug auf die tieferen fortzuleiten, während sie die Exspiration durch Zurücktreten aus der Spannung in die Ruhelage bewirken könnten. Hermann v. Meyer[4] nimmt hebende Wirkung beider Muskelgruppen an.

Lukjanow[5] untersuchte an Thieren die Veränderungen der Intercostalräume und kam zum Schlusse, dass die Intercostalmuskeln bei der Respiration nicht direct betheiligt sind, dass sie wahrscheinlich nur die Function haben, die ihnen Henle und Brücke zuschreiben.

Wenn Fick[6] sich in seiner Schrift gegen diese Ansicht wendet und mit Entschiedenheit die Wirkung der Intercostalmuskeln schon während der gewöhnlichen Respiration an-

---

[1] Hutchinson: Todd: Encyclopädia of Anatomy and Physiolog. Article Thorax. p. 1016.

[2] v. Ebner: Versuche an der Leiche über die Wirkung der Zwischenrippenmuskeln und der Rippenheber. Arch. f. Anat. und Physiologie (anat. Abtheilung) 1880, S. 185.

[3] Landerer: Über die Athembewegungen des Thorax. Archiv für Anat. und Physiologie (anat. Abtheilung), 1881, S. 272.

[4] Meyer: Der Mechanismus der Rippen mit besonderer Rücksicht auf die Frage von den Intercostalmuskeln. Arch. für Anat. und Physiol. (anat. Abtheilung), 1885.

[5] Lukjanow: Über die Veränderungen der Intercostalräume bei der Respiration, als Beitrag zur Lehre von der Function der Intercostalmuskeln. Archiv für die gesammte Physiologie XXX. Band, 1883, S. 82.

[6] Fick: Einige Bemerkungen über den Mechanismus der Athmung; Festschrift des Vereines für Naturkunde zu Cassel 1886. Separatabdruck.

nimmt, so stützt er diese Annahme wesentlich auf subjective Beobachtung, deren überzeugende Kraft doch nur für den, der sie selbst angestellt hat, eine zwingende sein kann.

Wie die Ansichten über die Wirkung dieser Muskeln verschiedenartig sind, sind es auch die Methoden, die zur Untersuchung derselben angewendet wurden.

Man kann im Wesentlichen vier Methoden unterscheiden. Die erste Methode ist die theoretisch-mechanische, wie sie von Bajlé[1], später von Hamberger[2] und in neuerer Zeit von Budge[3] und Volkmann[4] geübt wurde. Sie besteht darin, dass die mechanischen Gesetze nach Feststellung der Drehungsaxen auf die Rippenbewegung angewendet und mit Berücksichtigung dieser die Wirkungen der Intercostalmuskeln bestimmt werden. Diese Methode vermag nach meiner Anschauung wegen des noch nicht ganz aufgeklärten Mechanismus des Thorax, was Drehungsaxen, Befestigung und Biegsamkeit der Rippen betrifft, nur unsichere Resultate zu liefern.

Die zweite Methode ging darauf aus, Mittel zu finden, die Consequenzen des Hamberger'schen Schemas am menschlichen Thorax beweisen oder verwerfen zu können. Die meiste Verbreitung fand sie in der von Sibson[5] und Hutchinson[6] angewandten Form, den Thorax aufzublasen und so die Inspirationsstellung zu erzeugen. Der Gedanke, der hierbei verfolgt wurde, ist folgender: Wenn durch Contraction der Mm. intercostales externi eine Hebung stattfindet, so müssen sich die Intercostalräume erweitern, die Ansatzpunkte der Intercost. externi sich nähern, die der Intercost. interni von einander entfernen, und ebenso müssten, wenn diese Muskeln Inspiratoren sind, dieselben Erscheinungen eintreten, wenn der Thorax auf irgend eine andere Weise in eine künstliche Inspirationsstellung gebracht wird. Durch Messungen werden die Veränderungen

---

1 Bajlé: l. c.

2 Hamberger: l. c.

3 Budge: l. c.

Volkmann: l. c.

5 Sibson: On the mechanism of respiration. Philosophical Transaction 5, Vol. II. 1846, p. 501, ref. in Müller's Archiv 1847. S. 97.

6 Hutchinson: l. c.

zu erkennen gesucht. v. Ebner[1] und v. Landerer[2] benützten in neuerer Zeit diese Methode.

Bei einer dritten Methode versuchte man durch Beobachtung am lebenden Körper Einsicht in die Wirkung der beiden Muskelgruppen zu gewinnen. Es dienten hierbei entweder Thierexperimente, welche aber, abgesehen von der Schwierigkeit der exacten Ausführung, noch den Nachtheil haben, dass die gewonnenen Resultate nicht direct auf den Menschen übertragen werden dürfen, oder Untersuchungen am lebenden Menschen. Durch elektrische Reizung wurden die zu untersuchenden Muskeln in Contraction versetzt und ihre Wirkung beobachtet, ein Verfahren, das vornehmlich Duchenne[3] eingeführt hatte.

Endlich viertens kann man auch, ausgehend von dem Gedanken, dass sich bei jeder Contraction doch nur die Muskelfasern zu verkürzen suchen und demnach einen Zug in der Richtung ihres Verlaufes ausüben, diesen Muskelzug am Cadaver nachahmen, und den Effect derselben direct beobachten. Diese letzte Methode ist es auch, die ich auf Rath des Herrn Prof. Exner, auf dessen Veranlassung hin ich überhaupt die Untersuchung dieses Gegenstandes in Angriff nahm, einschlug. Sie wurde schon von Haller[4] und in neuerer Zeit von Rutherford[5] geübt.

## II. Eigene Untersuchungen.

Ich verfuhr demnach derart, dass, entsprechend den Insertionspunkten einer Faser der Intercostalmuskeln, an den Rippen Befestigungspunkte angebracht wurden, zwischen denen ein Zug ausgeübt werden konnte, der die beiden Punkte einander zu nähern suchte. Ich wählte zur Befestigung Schrauben von

[1] v. Ebner: l. c.

[2] v. Landerer: l. c.

[3] Duchenne: l. c.

[4] Haller: l. c.

[5] Rutherford: Note on the action of the internal intercostal muscles. Journal of Anatomy and Physiolog. X, 608—610, ref. in Jahresberichten über Physiolog. 1876, S. 82.

2 *mm* Dicke und $1^1/_2$—2 *cm* Länge, die ich an einem Ende zuspitzte, am andern abrundete, und anstatt der von anderen Autoren gewählten elastischen Binden, wählte ich als Bänder aus Zinkdraht gemachte Klammern. Sie bestehen aus je einem Stück Drahtes, das an seinen Enden zu einem Ringelchen eingebogen ist und haben den Vortheil, nach Belieben leicht verlängert oder verkürzt werden zu können (siehe Fig. 1). Die Löcher für die Schrauben bohrte ich mit einem Bohrer, der einen etwas geringeren Durchmesser hatte, als die Schrauben.

Für die zwei Intercostalmuskelgruppen wurden Schrauben aus zwei verschiedenen Metallen angewendet, damit während der Manipulationen keine Verwechselung eintreten kann. Die Schrauben, die den Mm. intercost. externi entsprachen, waren aus Eisendraht, die anderen aus gleich dickem Messingdraht. Sie wurden genau nach der Richtung einer Faser angeordnet. Damit aber doch eine grössere Anzahl von Fasern in ihrer Thätigkeit nachgeahmt werde, wurden, entsprechend einem Zwischenrippenraume, an zwei bis drei Stellen Klammern angelegt, und dieses für alle Rippen des Thorax in der Ausdehnung, in welcher die betreffenden Intercostalmuskeln überhaupt vorhanden sind, ausgeführt. Bekanntlich fehlen ja die äusseren Intercostalmuskeln in den vorderen, die inneren in den hinteren Antheilen jedes Intercostalraumes.

Diese Versuche wurden an zwei Brustkörben angestellt; der eine war der eines 20jährigen Mädchens, der andere der eines 44jährigen Mannes. Die Brustkörbe waren aller Weichtheile entblösst; der Kopf wurde im ersten Halswirbelgelenke abgenommen, die Wirbelsäule im Lendentheile durchtrennt, die Muskulatur am Thorax abpräparirt, so dass die Intercostalmuskeln frei dalagen.

Beide Brustkörbe erwiesen sich als für unsere Versuche sehr geeignet; die Rippen waren leicht beweglich und die Knorpeln nicht verknöchert, nur waren beide, ich will es hier gleich bemerken, etwas scoliotisch nach rechts gekrümmt. Ausserdem waren die unteren sechs Rippen an den beiden Brustkörben nicht von gleicher Beschaffenheit. Am männlichen Thorax waren die siebente, achte, neunte, zehnte Rippe amphiarthrotisch mit einander verbunden, am weiblichen war zwischen

diesen Rippen keine Verbindung, vielmehr konnten sie sich an einander verschieben. Die Schrauben wurden an beiden Brustkörben an denselben Stellen angebracht. Die Conservirung der Präparate geschah in $2^1/_2{}^0/_0$iger Carbolsäure.

Für die Mm. intercost. externi wurden in der Gegend ihres vorderen Randes und am hinteren Rande 2—3 *cm* weit von der Wirbelsäule entfernt (das obere Ende gerechnet), Schrauben angebracht, für die Mm. interni hinten, wo sie endigen und vorne, wo sie eben noch von den Mm. externi bedeckt werden. Die Mm. intercost. externi mussten natürlich stellenweise aufpräparirt werden, damit die Faserrichtung der Interni übersehen werden konnte. Die eingedrehten Schrauben sassen fest genug, um oftmals zum Anbringen der Klammern verwendet zu werden.

Wenn die Wirkung eines Muskels nachgeahmt werden sollte, so wurden um die Schrauben die Klammern gelegt, welche natürlich kürzer waren als der Abstand der zwei Schrauben von einander. Die Verkürzung betrug in allen Versuchen fast 2 *mm* und sie konnte annäherungsweise immer gleich genommen werden.

Angelegt wurden die Klammern zuerst vorne, dann hinten, wobei sich sogleich zeigte, dass beide Arten in demselben Sinne die Stellung der Rippen beeinflussen. Durch das nachträgiiche Anlegen der hinteren Klammern wurden oftmals die vorderen Schrauben genähert und die Klammern fielen herab und mussten, um auch weiter einen Zug auszuüben, verkürzt werden.

In der ersten Zeit der Versuche diente mir als Befestigungsapparat für den Thorax ein Brett, welches, am Tische festgeschraubt, zwei Querhölzer trug, an welchen die Wirbelsäule durch Klammern senkrecht fixirt wurde. Später, als ich auch die Verschiebungen der Rippen in einer anderen Richtung studiren wollte, wurde der Thorax an einer hierzu construirten Vorrichtung befestigt. Diese bestand aus einer dicken, wenig federnden Eisenstange von circa 2 *m* Höhe, welche an ihrem oberen Theile zwei in einem der Länge des Thorax entsprechenden Abstande angebrachte Querhölzer trug, von denen das obere weiter vorne stand, als das untere. Die Stange war entsprechend der Krümmung der Wirbelsäule ausgebogen. Die

Befestigung des Thorax geschah, indem sowohl an der Hals- als auch an der Lendenwirbelsäule eine passend gebogene Eisenspange den Thorax an beiden Querhölzern festklemmte (siehe Fig. 1). Die ganze Vorrichtung war um eine senkrechte Axe drehbar, und zwar befand sich am Boden ein Lager, worin sich das abgestumpfte Ende der Stange drehte und am Tische eine Führung, welche aus zwei Theilstücken bestand, die einen runden Canal begrenzten, worin sich die genau passende Stange bewegte. So war die Drehung der Stange correct und diese durch Schrauben, welche die beiden Theile der Führung verbanden, in jeder Lage festzuhalten.

Für die uns interessirende Frage schien es in erster Linie von Wichtigkeit zu entscheiden, wie verändert sich der Thorax bei der Wirkung der einen Art und wie bei der Wirkung der anderen Art von Intercostalmuskeln? Ob sich die einzelnen Rippen dabei einander nähern oder von einander sich entfernen, worauf so viele Messungen früherer Autoren sich bezogen, schien zunächst von untergeordneter Bedeutung. Dass die Änderung des Thorax, soferne sie durch Intercostalmuskeln bewirkt wird, wesentlich auf Hebung, Senkung und Drehung der Rippen beruhen musste, ist selbstverständlich, und damit diese Bewegungen in normaler Weise erfolgen, waren an meinen Präparaten sämmtliche Gelenke vollkommen intact gelassen.

Zur Beobachtung dieser Veränderungen am Thorax bediente ich mich eines Visirapparates. Er besteht aus zwei ganz gleichen Holzrahmen von 50 *cm* Höhe und 40 *cm* Breite, welche hinter einander in einer Entfernung von 40 *cm* parallel aufgestellt und durch Querleisten starr mit einander verbunden sind. In jedem dieser Rahmen sind in senkrechter und horizontaler Richtung Fäden, und zwar in je einem Abstand von 1 *cm* gespannt. Zur besseren Orientirung wurden abwechselnd rothe, weisse und grüne Fäden verwendet. Selbstverständlich kamen auch die Fäden hinter einander und die gleich gefärbten in derselben horizontalen, beziehungsweise verticalen Ebene zu liegen. Die Fäden bildeten also in Form und Farbe congruente Netze von quadratischen Maschen. Visirt man durch zwei congruente Quadrate oder besser Kreuzungspunkte der

Fäden, so steht die Visirlinie horizontal und sämmtliche Visirlinien laufen parallel. Hinter diesem Doppelnetz ist der Thorax aufgestellt, an dem einzelne Punkte (Marken) gekennzeichnet wurden, um die Veränderungen seiner Gestalt durch die Lageänderung jener Marken zu bestimmen. Als solche dienten Reissnägel, die in Rippen und Sternum eingestochen und deren Mittelpunkte durch je einen kleinen farbigen Fleck kenntlich gemacht waren.

Bei den Bestimmungen verfuhr ich in folgender Weise. Nachdem der Thorax am oben beschriebenen Stativ befestigt war, wurden die Lagen der Punkte an Rippen und Sternum durch den Visirapparat bestimmt und auf einer Schablone verzeichnet. Dieselbe bestand aus einem gezeichneten Netz ganz derselben Art, wie das Netz des Visirapparates. Die markirten Punkte des Thorax wurden dann in dieses Netz so eingezeichnet, wie es ihrer Lage im Visirapparat entsprach. Die Marken befanden sich an den vorderen Enden und an der Mitte einer jeden Rippe, also in einer Linie, welche ungefähr der mittleren Axillarlinie entsprechen würde. Auch war am oberen und unteren Ende des Sternums je eine Marke angebracht.

Bei jeder Beobachtung konnte natürlich nur die Verschiebung der Rippen in zwei Raumrichtungen bestimmt werden, und um die dritte Richtung zu bestimmen, musste der Thorax um 90° gedreht werden, was an meiner Vorrichtung leicht möglich war. Im letzteren Falle wurden die Stellungen der in der Mitte der Rippen angebrachten Marken bestimmt. Um auch die Lage des Sternums im Profil zu bestimmen, mussten rechtwinkelig gebogene Nägel in dasselbe eingebohrt werden, welche an ihrem Kopfe ebenfalls gefärbt waren, weil die vorderen Marken von der Seite nicht gesehen werden konnten.

Es waren also zur näheren Bestimmung der Lage einer Rippe zwei Ablesungen nöthig, und zwar eine von vorne und eine im Profil. Waren die Marken einzeln visirt und auf der Schablone verzeichnet, so wurden dann alle einer Art von Intercostalmuskeln entsprechenden Klammern angelegt und abermals durchvisirt. Oder ich machte zuerst die Ablesung bei angelegten Klammern, und nachher die in der Ruhelage. Der

Übersichtlichkeit der Resultate wegen verzeichnete ich beide Ablesungen auf eine Schablone. Dabei war es nöthig, dass die fixen Punkte des Thorax vor und nach der Manipulation mit den Klammern wieder genau dieselbe Lage hatten. Dies war leicht zu erreichen, indem zwei an Hals- und Lendenwirbelsäule angebrachte Marken wieder genau in ihre ursprüngliche Lage gegenüber dem Visirapparate gebracht wurden.

Die nachfolgenden Versuche sind aus einer Anzahl gleicher Versuche herausgenommen und als Paradigmata aufgestellt. Ich will nur noch bemerken, dass die Versuche zuerst am Mädchen- und dann am Männerthorax angestellt wurden, dass aber die Resultate an beiden so ähnlich sind, dass ich mir erlaube, die vom Männerthorax allein zu verzeichnen. Dort, wo sich doch Unterschiede finden, werde ich nicht unterlassen, sie anzuführen.

I. Versuch. Der Thorax wird bei entsprechend den Mm. intercost. interni angelegten Klammern durchvisirt. Die Klammern werden hierauf entfernt und der Thorax jetzt in dieser Stellung beobachtet.

Auf Fig. 1 ist der Thorax im Zustande der durch die Musculi interni bewirkten Contraction in die Schablone hineingezeichnet. Die späteren Figuren stellen nur die Schablone mit den den Marken der Rippen und des Sternums entsprechenden Punkten dar. Da alle Versuche (mit Ausnahme des III. Versuches) dieselbe Anordnung haben, so hatte ich auch für alle Figuren dieselben Bezeichnungen für analoge Zustände gewählt. Es bezeichnet überall (ausgenommen Fig. 5[′]), die in die normale Lage zurückgekehrte Marke nach Entfernung der Klammern; durch $A$ und $B$ wurde die obere und untere Sternummarke bezeichnet. Die Zahlen, die sich bei den Marken an allen Schablonen (mit Ausnahme von Fig. 1, wo sie mir überflüssig erschienen) befinden, entsprechen den Nummern der Rippen.

Fig. 2 gibt die Ansicht von der Seite wieder.

II. Versuch. Dieselbe Anordnung. Die Klammern werden aber entsprechend den Mm. intercost. externi angelegt (siehe Fig. 3 und 4). Fig. 3 gibt die Resultate von vorne, Fig. 4 von der Seite gesehen wieder.



Diese vier Figuren zeigen auf den ersten Blick, dass durch Wirkung der Mm. intercost. interni eine Senkung, durch die Wirkung der externi eine Hebung des ganzen Thorax zustande kommt. Auch die erste Rippe wird gehoben und gesenkt. Haller[1] und seine Anhänger nahmen die erste Rippe als fix an, wodurch Ersterer seiner Theorie eine unumstössliche Basis zu geben glaubte.

Dieser Versuch beweist das Gegentheil. Wir werden aber später an einem anderen Versuch sehen, dass die Verhältnisse, wenn selbst die erste Rippe so gut als möglich fixirt ist, nicht geändert werden. Ich will hier noch hinzufügen, dass am Mädchenthorax für die oberen sieben Rippen gleiche Resultate sich ergaben; für die unteren Rippen fand durch beide Intercostalmuskelarten eine Hebung statt. Das Sternum wurde aber analog den obigen Versuchen in einem Falle gehoben, im anderen gesenkt. Es mag der Grund für diese Verschiedenheit in dem Geschlechte zu suchen sein.[2]

Durch die Hebung der Rippen wird aber infolge ihrer Gestalt und Befestigung, wie allgemein anerkannt, der Thoraxraum erweitert, durch Senkung verkleinert.

Eine Verschiebung des Rippenpunktes nach vorne oder nach hinten würde eine Vergrösserung oder Verkleinerung des Thorax im antero-posterioren Durchmesser ausdrücken; die Verschiebung des Rippenpunktes nach aussen oder innen würde eine Vergrösserung oder Verkleinerung des Thorax im Durchmesser von rechts nach links ausdrücken.

Um die Veränderungen des Thorax im antero-posterioren Durchmesser zu beobachten, musste der Thorax von der Seite durchvisirt werden.

Die Versuche, die ich über diesen Punkt angestellt habe, ergaben die erste Zeit hindurch höchst mangelhafte und oft

---

[1] Haller: l. c.

[2] Obgleich Tschaussow (zur Frage über die Sternocostalgelenke und den Respirationstypus. Anatomischer Anzeiger 1891, S. 512) fand, dass die Entwickelung der Sternocostalgelenke und die Erscheinungen an den vorderen Rippenenden in keiner Weise klar darauf hinweisen, dass irgend welcher Unterschied im Respirationstypus für Männer oder Frauen existire, so zeigt doch mein Fall oben erwähnten nicht unwesentlichen Unterschied.

widersprechende Resultate. Der Grund lag in einigen Unvollkommenheiten der Methode selbst. Wenn nämlich die eine Seite des Thorax mit Klammern versehen wurde, die etwas stärker angezogen waren, als die der anderen Seite, so entstand eine asymmetrische Verschiebung des Thorax, welche sich natürlich an den Ortsänderungen der Sternal-Marken äussern musste. Um diesem Umstande abzuhelfen, musste die Möglichkeit einer Bewegung des Sternums nach rechts oder links genommen werden. Dieses wurde durch folgende Vorrichtung erzielt.

Zwei sehr dicke, nicht leicht biegsame Eisenstäbe wurden (siehe Fig. 1) am oberen und unteren Ende des Sternums durch Schrauben befestigt. Am unteren und oberen Querholz wurden zwei Brettchen angebracht, welche einen Ausschnitt hatten von der Breite des Durchmessers der Stäbe. In diesen Ausschnitt passten die Stäbe hinein, konnten dabei sich nach oben und unten, nach vorne und rückwärts frei bewegen, von rechts nach links war ihnen hierdurch die freie Beweglichkeit genommen, somit auch dem Sternum.

Die genannten Figuren 1—4 sind bei derartiger Führung des Sternums gewonnen.

Das Sternum wird durch Action der Externi (Fig. 4) nach vorne gestossen, durch die der Interni (Fig. 2) nach rückwärts, was den Bewegungen des Sternums beim normalen Athmen entspricht. Hierbei wird das untere Ende des Sternums in der Regel mehr vorgestossen als das obere, was gerade bei dem Versuch dieser Tafel nicht der Fall war, in der Mehrzahl der Messungen aber verzeichnet worden ist.

Was vom Sternum gilt, gilt auch von den Rippen. Die Mm. intercost. interni bewegen wenigstens die oberen acht Rippen nach rückwärts, und die Mm. intercost. externi alle nach vorne (Fig. 2 und 4).

Gerade das Gegentheil behauptet H. v. Meyer.[1] Übrigens zeigt auch der Anblick des Thorax vor und nach dem Anlegen der Klammern, dass die Mm. intercost. externi den Thoraxraum von vorn nach hinten erweitern, also die Rippen nach vorne

[1] Meyer: l. c.



schieben, die Mm. intercost. interni den Thorax abflachen, also die Rippen nach rückwärts schieben, wobei die anguli der Rippen spitzer werden.

Über die Bewegung der Rippen nach aussen oder nach innen geben die Figuren 1 und 3 Aufschluss. Es bewegen sich die Rippen beim Heben, also beim Wirken der Externi nach aussen und umgekehrt beim Senken nach innen, und zwar werden die oberen Rippen weniger nach aussen oder innen bewegt als die unteren.

In ganz ähnlicher Weise wie sich die Verhältnisse bei dieser Versuchsanordnung gestalteten, wo die Wirbelsäule befestigt wurde und das Sternum frei hing, gestalteten sie sich, wenn man umgekehrt das Sternum fixirt und die Wirbelsäule frei hängen liess. Zu diesem Behufe wurde das Sternum an einer Stange befestigt, welche am Stativ festgeschraubt werden konnte. Die Wirbelsäule kam dabei senkrecht zu stehen. Durch diese umgekehrte Anordnung machten sich auch die umgekehrten Wirkungen der Intercostalmuskeln geltend. Die Mm. interni hoben nun sehr stark die Wirbelsäule und zogen sie nach vorne; die Mm. externi senkten sie, wenn auch wenig, und schoben sie nach rückwärts. Der geringere Effect beruht offenbar darauf, dass das bedeutende Gewicht die Wirbelsäule soweit gesenkt hatte, dass sie durch die Mm. externi nicht mehr viel tiefer gesenkt werden konnte, denn wenn man die Stange, die mit dem Sternum verbunden war, in horizontaler Lage befestigte, so zeigte sich ein grösserer Ausschlag.

Wenn man einen Blick auf die gewonnenen Resultate wirft, so wird man sich leicht von der vollständig antagonistischen Wirkung beider Muskelgruppen überzeugen und Meinungen, welche manche Autoren vertreten haben, fallen lassen müssen.

Ludwig[1] glaubt auch eine Simultanwirkung leugnen zu müssen, weil durch die Contraction beider Muskelgruppen keine Wirkung zu Stande kommen könnte. Borelli,[2] Haller[3] u. A.

[1] Ludwig: Lehrbuch der Physiologie. II. Band. S. 482. 1861.
[2] Borelli: l. c.
[3] Haller: l. c.

hingegen nehmen mit Bestimmtheit eine Simultanwirkung an. Es war also der Versuch zu wagen, ob nicht doch bei Wirkung beider Muskelgruppen irgend eine combinirte Bewegung resultirt.

Dieser Versuch wurde ausgeführt, und zwar in folgender Weise:

Versuch III. Der Thorax des Mädchens wird in normalem Zustande durchvisirt. Hierauf werden die den Mm. intercost. interni entsprechenden Klammern angelegt und die Veränderung durch Visirung bestimmt, worauf weiterhin die den Mm. externi entsprechenden Klammern angelegt werden.

Fig. 5 gibt die Resultate wieder. Hier zeigen die unbezeichneten Punkte die Normalstellung an; die mit (′) bezeichneten Punkte geben die Stellung der Rippen nach Anlegung der Klammern im Sinne der Mm. interni, die mit (″) bezeichneten Punkte die Stellung der Rippen nach Anlegen der Klammern im Sinne der Mm. externi an. Die anderen Bezeichnungen blieben dieselben. Es ist hier nur die Vorderansicht aufgenommen.

Ganz zweifellos tritt hier wieder der Antagonismus beider Intercostalmuskelgruppen hervor. Die durch die Mm. interni gesenkten Rippen werden wieder durch die Mm. externi gehoben, und zwar an einigen Rippen bis zur Norm, an anderen bis unter die Norm oder etwas über dieselbe, je nachdem hier die Klammern stärker spannten oder weniger. An den fünf unteren Rippen zeigt sich eine gleichsinnige Wirkung, wie nach der oben angeführten Eigenthümlichkeit dieses Thorax zu erwarten war, indem an diesen auch die Mm. interni hebend wirken. Wurden die Klammern in der umgekehrten Reihenfolge angelegt, so erhielt ich dasselbe Ergebniss.

Daraus folgt, dass die Mm. interni und Mm. externi für die oberen Rippen Antagonisten sind.

Versuch IV. Die Haller'sche Theorie beruht auf der Annahme der Fixation der ersten Rippe. Dieselbe soll durch die Verbindung mit dem Sternum und durch die mit Bändern und Muskeln unbeweglich sein. Da aber bei den bisherigen Versuchsanordnungen die erste Rippe ohne derartige Befestigung war, so musste sie zur Prüfung der Haller'schen



Ansicht fixirt werden. Aber nicht nur sie, sondern auch das Manubrium sterni wurde fixirt, um die Wirkung der gespannten Sternocleidomastoidei nachzuahmen. Es geschah auf folgende Weise:

Ich glaubte die natürlichen Verhältnisse in übertriebenem Masse dadurch herzustellen, dass ich vor der Wirbelsäule, in der Höhe des Atlas eine sagittal gestellte starke Eisenstange fixirte, von der aus theils Drähte, theils eiserne Kettchen in der Richtung der Mm. sternocleidomastoidei und der musculi scaleni zum Sternum und zu den Rippen verliefen. Dieselben wurden kräftig angespannt. Da sie schief von oben nach vorne und unten, sowie nach seitwärts und unten verliefen, so war eine Senkung des Sternums oder der ersten Rippe nur möglich bei einer Näherung derselben an die Wirbelsäule, also einer Abflachung des Thorax.

Wenn nun die Action der Mm. interni nachgeahmt wurde, so war in der That zu bemerken, dass ausser allen anderen Rippen auch die erste Rippe und das Sternum gesenkt wurden (Fig. 6 und 7). Bei mehrmaliger Untersuchung hatte ich dasselbe Resultat zu verzeichnen.

Versuch V. Etwas anders gestalteten sich die Verhältnisse bei der Action der Mm. externi. Die erste Rippe und das Manubrium sterni blieb fast an ihrem Orte, weil sie offenbar schon durch jene Zugvorrichtung ad maximum gehoben waren. Fig. 8 und 9 zeigen die Ergebnisse dieser Versuche. Bei denselben findet sich ausser den schon oft gebrauchten Bezeichnungen auch je eine mit zwei Strichen versehene Marke. Dieselbe bedeutet die Stellung nach Abkneipen der die oberste Rippe und das Manubrium sterni feststellenden Drähte.

Darnach ist Haller's Ansicht, dass die Fixirung der ersten Rippe einen bestimmenden Einfluss auf die Wirkung der Musculi interni hat, als unstichhältig zu betrachten.

Trotz dieser Resultate könnte immer noch der directe Nachweis wünschenswerth erscheinen, dass die Bewegungen der Rippen, welche die Intercostalmuskeln bewirken, eine Raumvergrösserung, also eine Inspiration, respective eine Verengerung oder Exspiration erzeugen. Um diese Frage entscheidend beantworten zu können, musste an einem Thorax,

an welchem die Lungen erhalten sind, durch ähnliche Nachahmung des Muskelzuges direct eine Inspiration oder Exspiration hervorgerufen werden können, d. h. es mussten die Lungen Luft aspiriren, wenn die Mm. externi wirken und Luft exspiriren, wenn die Mm. interni wirken. Gelänge es, dies zu zeigen, so dürfte weiter kein Zweifel über die Wirkung der Intercostalmuskeln sein. Dieser Versuch scheint in solcher Art bis jetzt von Niemandem ausgeführt worden zu sein.

Ich ging also darauf aus, analoge Versuche wie die beschriebenen an einem Thorax mit erhaltenen Lungen durchzuführen. Es musste nur die Vorsicht gebraucht werden, die Schrauben zwar fest, aber nicht so tief einzubohren, dass die Pleura verletzt werde.

Auch hier wurden Schrauben von derselben Grösse verwendet. Nur wurde für sie ein kaum 2 *mm* tiefes Loch gebohrt, somit die Rippe nicht in ihrer ganzen Dicke durchlöchert. An den Schrauben wurden von aussen her noch Muttern von dünnem Messingblech angebracht. Diese gewährten den doppelten Vortheil, die schon in den Rippen festsitzenden Schrauben noch fester zu machen und als Merkmal für die Länge des versenkten Schraubenendes zu dienen. Die Schrauben hatten natürlich kein zugespitztes Ende.

Der Thorax, den ich für diese Versuche verwendete, war der eines 58jährigen Mannes, der an Typhus gestorben war und muthmasslich gesunde Lungen hatte. Er wurde, wie die früher gebrauchten Brustkörbe, aus seiner Verbindung mit dem Kopfe im Atlasgelenke und aus der mit dem Becken durch Durchtrennung der Lendenwirbelsäule gelöst. Die Baucheingeweide wurden mit aller Schonung des Zwerchfells entfernt, ebenso alle Muskulatur am Rumpfe bis auf die Intercostales. Die Haut und die Weichtheile aber am Halse, ebenso am ersten Intercostalraum wurden, sowie auch die Clavicula, welche natürlich von der Scapula losgelöst war, geschont. Um den Thorax so viel als möglich vor Verwesung zu schützen, wurde von der Vena cava aus durch ihn eine 5%ige Carbolsäurelösung gespült. Im Übrigen ward so rasch präparirt, dass ich am Tage nach dem Empfang der Leiche den nachstehenden Versuch anstellen konnte.

Trotz des Alters des Mannes erwies sich der Thorax zu den Versuchen sehr geeignet. Die Rippen waren, obgleich dünn, doch sehr beweglich. Der Thorax selbst war nicht ganz symmetrisch gestaltet und kurz. Wegen des geringen Dickendurchmessers der Rippen wurden die Schrauben nur an der 2.—11. (exl.) Rippe angebracht. Die Schrauben entsprachen ungefähr den Fasern aus der Mitte eines Intercostalmuskels. Die künstliche Verkürzung dieser Faser wurde ganz wie bei den früheren Versuchen durch Zinkdrahtklammern bewerkstelligt.

Zuerst war aus Misstrauen gegen die Festigkeit der Schrauben die Verkürzung nur äusserst gering gewählt; in späteren Versuchen wurde sie etwas stärker genommen. Der Thorax lag bei diesen Versuchen frei mit dem Rücken auf dem Tisch und es wurde Vorsicht angewendet, ihn bei den Manipulationen nicht aus der Ruhelage zu bringen, da Änderung der Lage die Resultate hätte trüben können.

Als Messapparat diente mir ein Wassermanometer, welches durch einen Schlauch mit der Trachea verbunden war. Wie in den früheren Versuchen wurden auch hier zuerst die Klammern angelegt und dann die Verbindung der Trachea mit dem Manometer hergestellt, dasselbe abgelesen, und nun vorsichtig die Klammern entfernt.

Versuch VI. Es wurden die Klammern für die Mm. interni angelegt. Nach Verbindung mit dem Manometer wurde vorsichtig eine Klammer nach der andern gelöst, wobei sich eine Druckerniedrigung im Sinne einer Aspiration zeigte, die nach Abnahme der letzten Klammer 22 *mm* Wasserdruck betrug.

In einem späteren Versuche, bei dem die Klammern stärker angezogen wurden, zeigte das Manometer einen Ausschlag von 27 *mm*. Diese Resultate genügen, um die Richtigkeit der an den früheren Brustkörben gefundenen Resultate und die exspiratorische Wirkung der Mm. intercostales interni zu erhärten.

Versuch VII. Die Klammern wurden im Sinne der Externi angelegt. Nach Verbindung der Trachea mit dem Manometer wurden die Klammern vorsichtig gelöst, wobei sich eine Druckerhöhung im Sinne einer Exspiration zeigte, die 16 *mm* Wasserdruck betrug. Hiernach sind die Mm. externi Inspiratoren

Der geringe Ausschlag darf nicht die Meinung veranlassen, dass die Intercostalmuskeln nur eine geringe Wirkung auszuüben vermögen. Schon die Thatsache, dass in diesen Versuchen nur an einer Stelle die Thätigkeit der Muskeln imitirt wurde, lässt einen geringen Effect erwarten.

Übrigens ist die Kraft, mit der die Summe der angelegten Spangen den Thorax in seiner Gestalt veränderte, gar nicht gering. Um einen gleichen Ausschlag, wie ihn die Lösung der Klammern für die Mm. externi erzeugte, hervorzurufen, musste ein Gewicht von über 2 *kg* auf das Sternum gelegt werden. Dabei war es nicht ganz gleichgiltig, wie die Gewichte auf dem Sternum vertheilt waren.

Es war weiters interessant zu untersuchen, wie sich der Ausschlag des Manometers, der durch die Nachahmung der Contraction der Mm. intercostales gewonnen wird, zu dem Ausschlag verhält, welcher durch Zug des Sternums nach unten oder nach oben gewonnen wird.

Zu diesem Zwecke befestigte ich den Thorax an dem oben beschriebenen Stative, brachte am oberen und unteren Ende des Sternums eine Schraube, an welcher ein Ring befestigt war, an, an welchem dann Gewichte aufgehängt wurden. Diese sollten den durch die Lösung der Klammern gewonnenen Ausschlag compensiren. Um einen Zug nach oben durch Gewichte auszuführen, mussten diese an einer Schnur, welche von der Schraube am oberen Ende des Sternums über eine Rolle ging, aufgehängt werden

Versuch VIII. Thorax am Stativ befestigt. Es wurden die Klammern im Sinne der Interni angelegt. Nach Verbindung mit dem Manometer und nachträglicher Abnahme der Klammern zeigte das Manometer analog den früheren Versuchen eine Druckänderung im Sinne einer Aspiration von 28 *mm* Wasserdruck. Es wurden nun am unteren Sternumende Gewichte aufgehängt, welche diesen Ausschlag compensiren sollten. 10 *kg* erwiesen sich als nöthig, um das Manometer auf den Nullpunkt zurückzubringen.

Versuch IX. Es wurde nun die Gegenprobe gemacht, indem am oberen Sternumende, nachdem vorher das Manometer auf den Nullpunkt gebracht wurde, Gewichte aufgehängt,

welche dieselbe Druckerniedrigung erzeugen sollten, wie sie früher die gespannten Klammern erzeugten. Dasselbe Gewicht (10 *kg*) war hierzu erforderlich.

Versuch X. Dieser Versuch wurde ähnlich wie der frühere ausgeführt, nur dass hier die Klammern im Sinne der Mm. externi angelegt waren. Um hier die sich am Manometer zeigende Druckerhöhung von 12 *mm* Wasserdruck im Sinne einer Exspiration zu compensiren, musste ein Zug am oberen Sternumende von 4 *kg* ausgeübt werden. Um dieselbe Druckhöhe an dem auf den Nullpunkt zurückgeführten Manometer zu erzeugen, musste dasselbe Gewicht am unteren Sternumende angebracht werden.

---

Alle diese Versuche ergaben also das Resultat, dass die Mm. intercostales externi als Inspirationsmuskeln, die Intercostales interni als Exspirationsmuskeln wirken können. Dass sie als solche thatsächlich wirken, wird kaum bezweifelt werden können, wenn man bedenkt, dass wenigstens unter gewissen Verhältnissen alle Muskeln des Thorax, deren anatomische Anordnung es erlaubt, zu den Respirationsbewegungen herangezogen werden.

Die Kraft, mit der sie wirken, darf mit Rücksicht auf ihren grossen physiologischen Querschnitt, nicht unterschätzt werden; anderseits wird man freilich nicht daran zweifeln können, dass sie, wie alle bekannten Respirationsmuskeln, auch noch anderen Functionen dienen, z. B. der Drehung des Thorax um eine verticale Axe und dergleichen. Es scheint auch durchaus nicht ausgeschlossen, dass sie unter gewissen Verhältnissen gleichzeitig in Contraction gerathen, sei es zur Feststellung des Thorax, sei es um der Pleura costalis oder um einem von aussen wirkenden Zug oder Druck als feste Unterlage zu dienen.

Wenn ich nun auch erwiesen zu haben glaube, dass die Innervation der Mm. intercost. externi eine inspiratorische, die der Mm. intercost. interni eine exspiratorische Thoraxbewegung erzeugen muss, so bleibt doch noch die Controverse über die Frage bestehen, ob und unter welchen Verhältnissen diese

Muskeln bei der Athmung wirklich innervirt werden. Es wäre ja immerhin noch möglich, dass dieselben, wenn sie z. B. bei gewissen Körperstellungen in Action treten, die Gestalt des Thorax verändern, und dieser nun während der ganzen Dauer der neuen Stellung und unabhängig von dieser seine Athembewegungen fortsetzt.

Studien über die Frage, ob und unter welchen Verhältnissen die Intercostalmuskeln bei der Athmung innervirt werden, sollen den Inhalt einer zweiten Abhandlung bilden.

Fig.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG III.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DES MENSCHEN UND DER THIERE, SOWIE AUS JENEM DER THEORETISCHEN MEDICIN.

## XXII. SITZUNG VOM 3. NOVEMBER 1892.

Die Nachricht von dem am 24. October l. J. erfolgten Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Prof. Dr. Anton Gindely in Prag wurde in der Gesammtsitzung der kaiserl. Akademie vom 27. October l. J. zur Kenntniss genommen und das Beileid über diesen Verlust von der Versammlung zum Ausdruck gebracht.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: »Zur Lehre von den Structur- und Zuckungsverschiedenheiten der Muskelfasern«.

Der Secretär legt eine im anatomischen Institute der k. k. Universität in Graz von Herrn stud. med. Meinhard Pfaundler ausgeführte Arbeit vor, betitelt: »Zur Anatomie der Nebenniere«.

Ferner legt der Secretär eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien von dem Privatdocenten Herrn Dr. Gustav Jäger: »Über die Art der Kräfte, welche Gasmolekeln auf einander ausüben«, vor.

Herr Stefan Heinrich, Ingenieur in Wien, übermittelt behufs Wahrung der Priorität ein versiegeltes Schreiben mit der Aufschrift: »Kräfte im Raume«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien: »Über das sichtbare und ultraviolette Emissions-Spectrum der Ammoniak-Oxygen-Flamme (Ammoniak-Spectrum)«.

Herr Dr. Eduard Mahler überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Der Kalender der Babylonier« (II. Mittheilung).

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Bergbohm, J., Entwurf einer neuen Integralrechnung auf Grund der Potential-, Logarithmal- und Numeralrechnung. Die rationalen algebraischen und die goniometrischen Integrale. Leipzig, 1892; 8°.

Fletcher, L., M. A., F. R. S., The Optical Indicatrix and the transmission of light in crystals. London, 1892; 8°.

Publicationen für internationale Erdmessung, astronomische Arbeiten des k. k. Gradmessungs-Bureau, ausgeführt unter Leitung des Hofrathes Theodor v. Oppolzer; nach dessen Tode herausgegeben von Prof. Dr. Edmund Weiss und Dr. Robert Schram. IV. Band. Längenmessungen. Wien, 1892; 4°.

Wilhelm Weber's Werke, herausgegeben von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. I. Band: Akustik, Mechanik, Optik und Wärmelehre (mit dem Bildnisse Wilhelm Weber's und 13 Tafeln), besorgt durch Waldemar Voigt. — II. Band: Magnetismus (mit 10 Tafeln), besorgt durch Eduard Rietke. Berlin 1892; 8°.

---

## XXIII. SITZUNG VOM 10. NOVEMBER 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni und Juli 1892) des 101. Bandes der Abtheilung III der Sitzungsberichte vor.

Die Naturforschende Gesellschaft in Danzig ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der Feier ihres 150jährigen Stiftungsfestes am 2. und 3. Jänner 1893 ein.

Der Secretär berichtet, dass die wissenschaftliche Expedition S. M. Schiffes »Pola« von ihrer diesjährigen III. Forschungsreise im östlichen Mittelmeere zurückgekehrt und das Expeditionsschiff am 22. October, 7 Uhr früh im Centralhafen von Pola eingelaufen ist.

Ferner legt der Secretär eine Abhandlung von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz vor, betitelt: »Die Dichte der Erde, berechnet aus der Schwerebeschleunigung und der Abplattung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung des Herrn Ingenieurs Victor Schumann in Leipzig über eine neue ultraviolett empfindliche Platte und die Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen.

Herr stud. phil. Thaddäus Garbowski in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Materialien zu einer Lepido-

pterenfauna Galiziens, nebst systematischen und biologischen Beiträgen«.

Herr Dr. A. Kreidl, Assistent am physiologischen Institut der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung betitelt: »Weitere Beiträge zur Physiologie des Ohrlabyrinthes« (I. Mittheilung).

---

# Weitere Beiträge zur Physiologie des Ohrlabyrinthes

(I. Mittheilung.)

## Versuche an Fischen

von

Dr. **Alois Kreidl,**
*Assistenten am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien.*

### 1. Einleitung.

Wenige Monate, nachdem ich[1] meine »Beiträge zur Physiologie des Ohrlabyrinthes auf Grund von Versuchen an Taubstummen« veröffentlicht hatte, bot sich mir die Gelegenheit, Dank der Unterstützung, die mir von Seite der hohen kais. Akademie der Wissenschaften in Wien zu Theil wurde, dieses Thema in vergleichend-physiologischem Sinne von Neuem, diesmal an der zoologischen Station in Neapel, aufzunehmen.

Ich habe mich bei diesen Untersuchungen vorwiegend mit der Frage von der physiologischen Function der Otolithenorgane bei wirbellosen Thieren beschäftigt; da mir in der zoologischen Station, bei dem reichen Material, das zur Verfügung gestellt wird, die Möglichkeit geboten wurde, an Fischen dasselbe Thema in Angriff zu nehmen, so habe ich diese in den Rahmen meiner Untersuchungen mit einbezogen, umsomehr, als diese Frage noch immer Gegenstand einer Controverse ist.

---

[1] A. Kreidl, Beiträge zur Physiologie des Ohrlabyrinthes auf Grund von Versuchen an Taubstummen. (Pflüger's Archiv LI. Bd. S. 119.)

Die Veröffentlichung der von mir an Wirbellosen ausgeführten Experimente hat sich jedoch (infolge der nöthig gewordenen genaueren histologischen Untersuchung der Versuchsobjecte) in unfreiwilliger Weise verzögert, und ich sehe mich daher veranlasst, vorläufig über jene Resultate zu berichten, die ich an Haifischen gewonnen habe.

Ehe ich an die Besprechung dieser Untersuchungen gehe, erfülle ich eine angenehme Pflicht, einer hohen kais. Akademie der Wissenschaften, sowie den Herren der zoologischen Station zu Neapel an dieser Stelle meinen wärmsten Dank zu sagen.

## 2. Zerstörung des Labyrinthes an Haifischen.

Es lag ziemlich nahe, die Fische überhaupt, die bekanntlich keine Schnecke, wohl aber, mit geringen Ausnahmen, wohlausgebildete Bogengänge und Otolithenorgane besitzen, zu Versuchen über die physiologische Function von Bogengang- und Otolithenapparat heranzuziehen.

A. Tommaszewicz[1] berichtet bereits über einige einschlägige Experimente an Knochenfischen, doch beschränkt sich die Forscherin auf wenige Versuche; bezüglich der passiven Rotation heisst es daselbst: »Der Ausführung dieser Versuche setzten sich manche Schwierigkeiten entgegen, die Jahreszeit war ungünstig, der Apparat wenig geeignet; sie sind daher wenige an der Zahl, und ich möchte die Resultate nicht besonders betonen, nur flüchtig erwähnt haben, dass ich eine Reaction der Fische auf passive Drehung nicht beobachtet habe.«

Auch die Exstirpation des Labyrinthes nahm A. Tommaszewicz nur in wenigen Fällen vor; es wurden im Ganzen 6 Fische operirt; von diesen »blieben nur 2 so lange am Leben, dass ihre Bewegungen beobachtet werden konnten; der erste schwamm in den ersten Stunden nach der Operation ziemlich lebhaft und bevorzugte keine Richtung; am anderen Morgen wurde er todt aufgefunden; der zweite lebte drei Tage, schien

[1] A. Tommaszewicz, Beiträge zur Physiologie des Ohrlabyrinthes. Inaug. Diss. Zürich 1877.

ziemlich munter und verhielt sich ganz normal beim Schwimmen«.[1]

Die Verfasserin sagt wohl selbst, dass sie, da die Versuche mit Labyrinthexstirpation viel zu wünschen übrig lassen, dieselben in der Arbeit nicht erwähnt, spricht sich jedoch auf Grund von Versuchen an Thieren anderer Classen gegen die nicht akustische Function des Labyrinthes aus.

Kiesselbach[2] hat an Karpfen und Schleien operirt, und war der Erfolg sämmtlicher Versuche sowohl nach einseitiger, wie nach beiderseitiger Durchtrennung der halbzirkelförmigen Canäle ein negativer.

Cyon[3] hat an Neunaugen (*Petromyzon*) Zerstörungen von Bogengängen vorgenommen und bei einseitiger Verletzung Manègebewegungen und drehende Bewegung um die Längsaxe beobachtet. Nach beiderseitiger Exstirpation der Bogengänge bewegt sich das Thier im Kreise und wälzt sich um die Längsaxe des Körpers. Cyon sagt dann weiter: »Während dieser Umwälzung ereignet es sich öfters, dass es auf dem Rücken liegen bleibt; dann fährt es fort, sich in dieser Lage im Kreise zu bewegen, und nur mit vieler Mühe gelingt es ihm, seine normale Körperhaltung einzunehmen. Dieselbe Erscheinung beobachtet man, wenn man es auf den Rücken umlegt: es schwimmt alsdann während einiger Zeit in dieser Lage; macht es Halt, so sucht es vermöge des dorsalen Theiles der Haftscheibe sich anzusaugen und nur nach mehrfachen fruchtlosen Versuchen nimmt es seine normale Stellung wieder ein.«

Aus diesen Versuchen schliesst der Verfasser, dass bei den Neunaugen »das sogenannte Gehörorgan wahrscheinlicherweise zu nichts anderem dient, als zur Orientirung im Raume.«

Sewall[4] hat an Haien und Rochen operirt und bei einigen Thieren die Bogengänge, bei anderen die Otolithenapparate zerstört und gefunden, dass bei Extraction der Bogengänge bei

[1] L. c. S. 89—90.

[2] Kiesselbach, Zur Function der halbzirkelförmigen Canäle. Archiv für Ohrenheilkunde. XVIII. Bd. 1882.

[3] E. v. Cyon, Gesammelte physiolog. Abhandl. Berlin, 1888. S. 337—339.

[4] Sewall, Experiments upon the ears of fishes with reference to the function of Equilibrium. (Journ. of Phys. IV. p. 339).

Haifischen kaum nennenswerthe Bewegungsstörungen auftreten, wohl aber bei Verletzungen der Otolithenapparate. Sewall urtheilt jedoch, da Laesionen der Bogengänge und Otolithen oft keine Störungen zur Folge haben, dass dieselben nicht als Gleichgewichtsorgan angesehen werden können.

Steiner[1] hat ebenfalls seine Experimente an Haifischen ausgeführt und gefunden, dass weder eine einseitige noch doppelseitige Zerstörung sämmtlicher Bogengänge irgend eine Störung in den Bewegungen des Thieres hervorruft.

In einer späteren Arbeit[2] hat derselbe Autor auch Zerstörungen der Otolithenapparate bei Haifischen vorgenommen und gefunden, dass, wenn man die Otolithen mit einer Pincette herauszieht oder auch nur herauszuziehen versucht, Störungen auftreten, welche gewöhnlich in Rollungen nach der operirten Seite bestehen. Steiner führt diese Störungen nicht zurück auf eine Läsion der Vorhofsgebilde, sondern auf eine Zerrung des centralen Acusticusendes und in weiterer Folge einer Zerrung des Nackenmarkes, weil die Thiere bei der Exstirpation der Otolithen mit dem Auge zwinkern, was der Verfasser für eine Schmerzensäusserung hält, hervorgerufen durch Zerrung des sensiblen Facialis, welcher mit dem Acusticus enge verbunden ist.

Loeb[3] hat aber in letzter Zeit gefunden, dass Haifische, denen man das Labyrinth beiderseits zerstört, desorientirt sind, auf dem Rücken ebenso schwimmen wie auf dem Bauch, dass die Drehungen der Bulbi bei dauernder Änderung der Orientirung fehlen und dass eine beiderseitige Acusticusdurchschneidung einer Zerstörung der Otolithenapparate gleichkommt.

Loeb schliesst sich auf Grund dieser Resultate wieder der Breuer'schen Theorie an, nach welcher das Ohrlabyrinth mit Ausnahme der Schnecke ein Sinnesorgan ist.

---

[1] Steiner, Über das Centralnervensystem des Haifisches und des *Amphioxus lanceolatus* und über die halbzirkelförmigen Canäle des Haifisches. (Sitzungsberichte der Berl. Akad. der Wissensch. XXVIII. Bd. 1886.)

[2] Derselbe, Die Functionen des Centralnervensystems und ihre Phylogenese. 2. Abth. Fische. Vieweg, 1888.

[3] Loeb, Über Geotropismus bei Thieren. Pflüger's Archiv. XLIX. Bd. S. 175.

bestimmt zur Wahrnehmung von Bewegung und Lage des Körpers.

Ich habe meine Versuche fast ausschliesslich an Haifischen (*Scyllium canicula* und *catulus*) ausgeführt, bloss zu einigen Control-Rotationsversuchen habe ich lebhafte, kleine Knochenfische benützt. Ich operirte an Thieren verschiedener Grösse (0·2—1·0 *m*), doch möchte ich hier gleich hinzufügen, dass sich die grossen Thiere zu den Exstirpationsversuchen weniger eignen, da sie in ihren Bewegungen weit träger sind und deshalb weniger prägnante Resultate geben.

Ich habe bei mehr als 25 Thieren die beiderseitige Exstirpation der Otolithen vorgenommen und die Thiere durch längere Zeit, ein Exemplar durch fast zwei Monate, im Aquarium beobachtet.[1]

Die Exstirpation der Otolithen wurde in folgender Weise vorgenommen: Das Thier wurde mit Seewasser respirirt, indem ihm mittels eines Schlauches Wasser durch den Mund geleitet wurde; grosse Exemplare mussten gehalten werden, mittelgrosse und kleine blieben während der Operation in der Regel ruhig liegen. Die Kopfhaut wurde über dem Hinterhaupt nach Steiner mit einem kreuzförmigen Schnitte in vier Lappen getrennt, dieselben zurückgeschlagen, wobei alsbald die bläulich durchschimmernden Gehörblasen sichtbar wurden. Mit einem feinen Scalpell wurde die knorpelige Decke soweit abgetragen, dass man mit einer Pincette, einer entsprechend dicken Glaspipette oder mit einem kleinen Löffelchen auf den weisslich glänzenden Otolithen eingehen konnte. Derselbe wurde nun mit der Pincette gefasst und herausgezogen, oder mit der Pipette (Sewall) angesaugt; bei einiger Übung gelingt es, auf einen Zug den Otolithen herauszubringen. Wenn dies geschehen war, habe ich die Gehörblase mit Seewasser ausgespült, um noch die etwaigen Reste zu entfernen. Hierauf wurde die Wunde vernäht und ausserdem mit Tannin - Gelatine nach Steiner gedeckt. Die Thiere wurden nun auf dem Operations-

---

[1] Ein anderes Exemplar liess ich in der Neapeler Station zurück und erhielt die briefliche Nachricht, dass es nach einem weiteren Monate noch dieselben Erscheinungen bot, auf die ich gleich zu sprechen komme.

tische bei fortgesetzter Wasserrespiration so lange liegen gelassen, bis die Gelatine erhärtet war. Hierauf kamen die Thiere in das Bassin zurück, wo sie sich alsbald von der Operation erholten. Es geschah mitunter, dass ein oder der andere Bogengang verletzt wurde. Die exstirpirten Otolithen wurden stets mikroskopisch untersucht und selbstverständlich ein jedes operirte Thier secirt und der Sectionsbefund notirt.

Die Zerstörung eines oder mehrerer Bogengänge geschah nach derselben vorbereitenden Operation; bei einigen Thieren wurde das ganze Labyrinth zerstört.

Exstirpation der Otolithen. Haifische, denen die Otolithen beiderseits mit Schonung der Bogengänge exstirpirt worden waren, zeigen alle ein ganz charakteristisches Verhalten. Schon kurze Zeit nach der Operation kann man beobachten, dass diese Thiere wieder schwimmen; dieses Schwimmen ist aber kein normales. Man sieht ein solches Thier oft das ganze circa 2 *m* lange Bassin auf dem Rücken durchschwimmen, dann kehrt es wieder in die Bauchlage zurück. Es scheint dem Thiere das Bewusstsein von seiner Lage im Raume zu fehlen. Ganz besonders deutlich tritt dies hervor, wenn man die Thiere, die oft, wie es in der Gewohnheit der Haifische liegt, stundenlang auf dem Boden des Aquariums liegen, mit der Hand zu fassen sucht; dann schwimmen sie eilig davon und gerathen dabei in ungeregelter Abwechslung in die Bauch- und Rückenlage, natürlich auch in die Seitenlage. Geht man vorsichtig mit einem entsprechend gebogenen Glasstab unter den ruhig liegenden Fisch ein, so gelingt es ausnahmslos das Thier aus der Bauchlage in die Rückenlage zu bringen, in welcher es dann längere Zeit verharrt; ich habe solche Thiere oft eine halbe Stunde in der Rückenlage beobachten können.

Auch spontan trifft man die operirten Haie auf dem Rücken liegend im Bassin an, und zwar liegen, wie dies die Thiere zu thun pflegen, mehrere aufeinander, in unregelmässiger Anordnung, wie ein Haufen zusammengeworfener todter Fische.

Die Lieblingsstellung der Haifische ist im Bassin die, dass sie in irgend einer Ecke mit der hinteren Körperhälfte am Boden, mit der vorderen rechtwinkelig nach aufwärts gebogen an der Seitenwand gewissermassen lehnen, so dass sie dem



durch die senkrechte Wand blickenden Beschauer die Bauchseite zukehren; es ist nun ganz bezeichnend, dass beiderseits otolithenlose Thiere ebenfalls diese Lage einnehmen, jedoch in ganz charakteristischer Weise oft statt des Bauches den Rücken dem Beobachter zukehren. Aus dieser Stellung ist es nun sehr leicht, die Thiere mit einem Stabe vorsichtig umzuwerfen, wobei die operirten Thiere die Lage, in die man sie so gebracht hat, stets beibehalten, während normale Thiere sofort die Bauchlage einnehmen. Manchmal gehen die operirten Haifische mit dem Kopfende gegen den Boden des Bassins, als ob sie auf dem Kopfe stehen wollten, offenbar darüber desorientirt, wo oben und unten ist. Bei normalen Fischen beobachtete ich ein solches Benehmen niemals.

Ich kann es nicht unterlassen, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, wie analog das Verhalten der operirten Fische ist mit dem der nach Schrader operirten Frösche. Bei diesen beschreibt Breuer,[1] dass sie, ins Wasser gebracht, über ihre Lage vollständig desorientirt sind, auf dem Rücken ebenso schwimmen wie auf dem Bauch, gelegentlich auch auf dem Rücken liegend gefunden werden.

In der Regel zeigen otolithenlose Haifische keine Rollbewegungen, sondern nur dann, wenn ein oder der andere Bogengang mit verletzt ist.

Exstirpation der Bogengänge. Thiere, denen ich die Bogengänge zerstört habe, schwimmen im Kreise und rollen sich öfters ein;[2] wenn sie sich beruhigt haben, liegen sie in normaler Weise auf dem Bauche; bei dem Versuche, sie auf den Rücken zu legen, führen sie sofort Rollbewegungen, Schwimmbewegungen im Kreise und mannigfaltige Combinationen dieser aus, bleiben jedoch, wieder beruhigt, niemals auf dem Rücken liegen. Auch ein Thier, dem die Bogengänge zerstört, die Otolithen jedoch intact gelassen wurden benahm sich, mit Ausnahme von Rollbewegungen, normal.

---

[1] Breuer, Über die Function der Otolithenapparate Pflüger's Archiv. XLVIII. Bd. 1890.

[2] Zwei normale Exemplare von *Scyllium catulus* rollten sich ebenfalls sehr oft ein, wenn ich sie zu fassen suchte, derart, dass sie sich gelegentlich in den Schwanz bissen.



Bei normalen Thieren ist es mir niemals gelungen, sie aus der Bauchlage herauszubringen. Da es immerhin denkbar wäre, dass diese Erscheinungen von einer Reizung der Wunde, z. B. durch das Seewasser, herrühren konnten, habe ich bei einem Thiere zur Controle an derselben Stelle bloss eine Hautmuskelwunde gesetzt; wiewohl das Thier an dieser Wunde empfindlicher war, zeigte es jedoch stets ein ganz normales Verhalten.

Grosse Exemplare ohne Otolithen — ich habe zwei 1 *m* grosse Thiere operirt — zeigen dieselben Erscheinungen, lassen sich auf den Rücken legen, allein nicht so schön wie kleine Thiere, vermuthlich deshalb, weil sie in ihren Bewegungen viel träger sind und infolge ihres breiten Querdurchmessers schwerer aus ihrer Gleichgewichtslage zu bringen sind.

Ich vermuthe auch, wenn ich nicht annehmen will, dass Steiner falsch beobachtet hat, dass sich die abweichenden Resultate dieses Forschers am ehesten dadurch erklären lassen, dass derselbe bloss an grossen Exemplaren operirt und dieselben im Aquarium beobachtet hat, ohne sie zu reizen.

Die an und für sich trägen Thiere liegen dann ruhig am Boden des Aquariums und können den Eindruck normaler Thiere hervorrufen.

Ich hatte Gelegenheit, meine operirten Thiere auch Nachts zu beobachten, und konnte constatiren, dass die Erscheinungen der Desorientirung weniger ausgeprägt sind, offenbar weil die Thiere nur bei Nacht sehen.

Alle diese Erscheinungen, die die operirten Thiere zeigen, lassen sich ungezwungen durch die Breuer-Mach'sche Theorie erklären.

### 3. Rotationsversuche an normalen und operirten Fischen.

Die Drehversuche habe ich auf einem Centrifugalapparat ausgeführt, an dem zu diesem Zwecke einige besondere Vorrichtungen angebracht waren. Dieselben ermöglichten, ein cylindrisches Gefäss oder eine Schale rasch um ihre Axe zu drehen; ersteres konnte auch horizontal gelegt und um einen ungefähr durch seine Mitte gehenden Durchmesser seines Querschnittes gedreht werden. Die cylindrischen Gefässe, die

ich verwendete, waren 30—40 *cm* hoch und die Lichtung betrug 8—10 *cm*. Die verwendeten Schalen hatten einen Durchmesser von circa 20—30 *cm*.

Ich habe zu diesen Rotationsversuchen keine grossen Exemplare genommen und auch nicht nehmen können, da die Drehscheibe nicht darnach eingerichtet war; der Durchmesser der Scheibe betrug circa 30 *cm*, und da sowohl das cylindrische Gefäss als die Glasschale nicht über den Rand hinausragen durften, so waren auch die Fische von dieser Grösse. Die gedrehten Thiere wurden nach der Rotation mit dem Inhalt des Gefässes, in welchem sie gedreht worden waren, in das Bassin geworfen und darin ihr ferneres Verhalten beobachtet. Die Haifische eignen sich besonders gut zu diesen Rotationsversuchen, da sie sehr widerstandsfähig sind und sehr lange Zeit ohne Wasserwechsel aushalten können.

Die Rotationsversuche mit normalen Thieren wurden ebenfalls an einer grösseren Anzahl vorgenommen und enthalten die Angaben über das Verhalten dieser Thiere während und nach der Drehung selbstverständlich das von allen gemeinsam gebotene Bild.

Ich habe auch an Knochenfischen der angegebenen Grösse ähnliche Versuche ausgeführt, doch in so geringer Anzahl, dass ich auf dieselben nicht näher eingehen möchte.

Die Rotationsgeschwindigkeit wurde in allen Versuchen entsprechend variirt, ebenso die Dauer der Drehung; für gewöhnlich wurden die Thiere $^1/_2$—1 Minute mit mittlerer (4—6 Umdrehungen in der Secunde) oder grosser Geschwindigkeit (10—12 Umdrehungen in der Secunde) gedreht.

Die Haifische zeigen nun folgendes Verhalten: Wenn man ein Thier in einem horizontal liegenden Cylinder durch längere Zeit so im Sinne eines Uhrzeigers dreht, dass es um eine durch seine Mitte gehende und auf der Wirbelsäule senkrecht stehende Axe rotirt, so schwimmt es, rasch ins Wasser geworfen, in einem Kreise herum, und zwar auch im Sinne des Zeigers einer Uhr; wird das Thier im vertical stehenden Cylinder, also um seine Längsaxe ziemlich lange gedreht, so führt es, ins Wasser geworfen, einige Drehungen um dieselbe Axe aus, wobei ich jedoch bemerken möchte, dass diese

Drehbewegungen nicht so sicher eintreten wie die früher genannten.

Bringt man einen Haifisch in eine flache Glasschale und beginnt ihn langsam zu drehen, so schwimmt er gegen die Drehrichtung, oder versucht es zum Mindesten; wenn man die Drehrichtung umkehrt, so kehrt sich auch das Thier um, um von Neuem gegen die Drehrichtung zu schwimmen; dabei halten sich die Thiere gewöhnlich an die Peripherie des Gefässes.[1]

Wird die Drehung allmälig schneller, so geben die Thiere die Schwimmversuche auf, und wenn man nun in diesem Tempo (10—12 Umdrehungen in der Secunde) längere Zeit fort rotirt, und dann ein solches Thier rasch ins Bassin schüttet, so schwimmt es ganz regelmässig im Kreise herum, und zwar in demselben Sinne, wie die ursprüngliche Drehung war; auffallender Weise treten diese nach der passiven Drehung im Wasser activ fortgesetzten kreisförmigen Bewegungen sicherer auf, wenn man das Thier mit dem Schwanzende voraus gedreht hat; wird das Thier mit dem Kopfende voraus gedreht, so treten diese Erscheinungen weniger prägnant auf; ganz besonders sind es die kleinen Exemplare, welche auf diese Art in sehr schöner Weise schwindlig zu machen sind. Die grösseren Exemplare zeigen die ganze Reaction weniger auffallend; möglicher Weise liegt dies daran, dass diese Thiere in höchst unbequemer Weise zusammengerollt in den für sie zu kleinen Gefässen sich befanden.

Während der Rotation zeigen die Thiere ausser der früher erwähnten Erscheinung, dass sie immer gegen die Drehung zu schwimmen versuchen, nichts Besonderes; ein einzigesmal beobachtete ich, dass ein Haifisch während der länger dauernden Rotation die eben kurz vorher verschlungene Nahrung erbrach! (Eine amüsante Analogie der Seekrankheit bei Haifischen!)

---

[1] Ich konnte ein gleiches Verhalten bei *Petromyzon Planeri* — von dem ich zufällig einige Exemplare erhielt — sehr schön beobachten. Ein ähnliches Verhalten beschreibt K. L. Schäfer (Über den Drehschwindel der Thiere, Naturw. Wochenschrift Nr. 25, 1891) von den Schnecken.

Es war nicht möglich, Haifische, deren Labyrinth zerstört war, in Betreff dieser Rotationsversuche mit normalen zu vergleichen, denn erstere machten auch ohne vorhergehende Drehung, jedesmal, wenn man sie in das Bassin schüttete, so stürmische Rotationsbewegungen, dass von dem Erkennen eines Mehr oder Weniger abgesehen werden musste.

### 4. Über den Einfluss der Centrifugalkraft auf normale und otolithenlose Fische.

Um den Einfluss der Centrifugalkraft auf otolithenlose Haifische zu studiren, habe ich vorerst an normalen solchen Thieren und einigen kleinen Knochenfischen aus dem Golfe von Neapel Versuche ausgeführt.

Diese Thiere wurden alle in einer flachen Glasschale mit sehr grosser Geschwindigkeit — mehr als 15 Umdrehungen in der Secunde — rotirt und während der Drehung in diesem beobachtet. Sowohl alle Haifische — auch diesmal habe ich nur die kleinen Thiere verwendet — wie auch die übrigen kleinen Fische zeigen ein ganz typisches Verhalten, indem sie sich in die Richtung der Resultirenden von Schwerkraft und Centrifugalkraft einstellen, und zwar in der Weise, dass sie sich stets mit dem Rücken gegen die Drehungsaxe hinneigen, mit der Bauchseite nach aussen. Ganz besonders schön konnte man dies bei den Haifischen beobachten; während der langsamen Rotation lagen die Thiere auf dem Bauche, wie jedoch die Geschwindigkeit und damit die Centrifugalkraft zunahm, neigte sich das Thier mit dem Rücken nach innen und wies die glänzend weisse Bauchseite dem Beschauer. Diese Neigung entspricht derjenigen des galoppirenden Pferdes im Circus.

Haifische, welchen beiderseits die Otolithen entfernt wurden, ändern nun unter dem Einfluss der Centrifugalkraft ihre Lage in dem Gefässe nicht, zeigen also keine Schiefstellung; ja, sie behalten auch bei der Rotation alle jene abnormen Stellungen bei, die oben geschildert worden sind; es kommt sogar vor, dass diese Thiere sich in dem Gefässe gelegentlich auf den Rücken legen und die längste Zeit während einer sehr raschen Drehung diese Lage beibehalten.

Ein ähnliches Verhalten habe ich bei normalen Thieren niemals beobachtet.[1]

Ich habe diese Versuche, die ich gelegentlich an Knochenfischen noch fortzusetzen gedenke, in Kürze mitgetheilt und mich darauf beschränkt, bloss die zu dem speciellen Thema in Beziehung stehende Literatur zu erwähnen.

Auf die in jüngster Zeit erschienene reichhaltige Literatur auf diesem Gebiete, sowie auf die Consequenzen, die sich aus diesen Versuchen für die Theorie von der Function des Ohrlabyrinthes ergeben, will ich im Zusammenhange mit meinen an Wirbellosen gewonnenen Resultaten in einer nächsten Mittheilung ausführlich eingehen.

[1] Zum Vergleiche mit dem Verhalten eines normalen Thieres diene folgendes zufällige interessante Versuchsergebniss. Ich verfügte über zwei ziemlich elende Exemplare von Haifischen, von denen dem einen die Otolithen beiderseits entfernt worden waren, während das andere zwar normal, jedoch dadurch, dass es durch einen Sprung aus dem Bassin auf den Boden des Zimmers gefallen und längere Zeit daselbst gelegen war, fast moribund war. Während nun das operirte Thier während der Drehung seine Rückenlage beibehielt, stellte sich das normale Thier, obwohl es zu Beginn der Drehung ebenfalls auf dem Rücken lag, bei rascher Rotation in die Richtung der Resultirenden von Schwerkraft und Centrifugalkraft.

# Zur Lehre von den Structur- und Zuckungsverschiedenheiten der Muskelfasern

von

**Ph. Knoll.**

(Mit 3 Tafeln.)

## I. Zuckungscurven von Schliessmuskeln der Lamellibranchiaten.

Bei meinen Beobachtungen über die Structurverschiedenheiten am Schliessmuskel der Lamellibranchiaten (Lit.-Verz. 1, S. 659 bis 663, 2, S. 3 bis 13) drängte sich mir begreiflicherweise die Frage auf, ob und wie diese Verschiedenheiten auch in der Zuckung des Schliessmuskels der einzelnen Lamellibranchiaten zum Ausdruck kommen.

Erörtert wurde diese Frage bereits von verschiedenen Forschern, zunächst, soweit ich zu ermitteln vermochte, von Schwalbe (3, S. 235), welcher im Anschluss an Mittheilungen über das Vorkommen von längs- und von doppelt schräggestreiften Muskelfasern bei der Auster, während im Schliessmuskel der Miessmuschel nur längsgestreifte »fibrilläre« Fasern vorkämen, ausführt, dass der Act des Schalenschliessens bei der Auster auf Einwirkung äusserer Reize plötzlich und rasch geschieht, bei *Mytilus* dagegen sehr langsam und allmälig, wodurch er zu der Annahme veranlasst wird, »dass die doppelt schräggestreiften Fasern der Auster mehr für plötzlich und energisch auszuführende Bewegungen eingerichtet sind, während die fibrillären Fasern vielleicht den festen Schluss besorgen, der hier nur durch andauernde Contraction zu erzielen ist«.

Fast ein Jahrzehnt später hat H. v. Ihering (4, S. 15—18) auf Grund von Versuchen, die er im Herbste 1876 an *Pecten glaber* und *varius* angestellt hat, eine analoge Functionsverschiedenheit für den gelblichen und weissen Antheil des Schliessmuskels dieser Thiere aufgestellt, da er fand, dass diese Muscheln nach isolirter Durchschneidung des ersteren Antheiles ihre Schalen auf Reize nur sehr wenig und langsam schliessen, dieselben aber dann in der gewonnenen Stellung sehr fest halten, nach isolirter Durchschneidung des letzteren Antheiles dagegen auf Reize die Schalen rasch, aber nur für wenige Momente schliessen. Er folgert hieraus, dass die gelblichgraue Portion die eigentlich »musculöse«, die Rolle der weissen mehr die einer dem Schlussbande der Schalen als Antagonist entgegenwirkenden Sehne sei, und führt weiter aus, dass der »musculöse« Theil des Schliessmuskels der Muscheln »aus den bekannten glatten Faserzellen« bestehe, an denen sich kein Zerfall in Fibrillen, unter Umständen aber, wie gerade von *Pecten* bekannt sei, Querstreifung finde. Die Fasern des »sehnigen« Theiles des Schliessmuskels aber seien »fibrillär gebaut, in so exquisiter Weise, dass man fast eine Nervenfaser vor sich zu haben wähnen könnte« und es fände sich nie Querstreifung an denselben.

Engelmann (5, S. 563) aber fand keinen merkbaren Unterschied in der Geschwindigkeit der Zusammenziehung zwischen den beiden verschieden gefärbten Antheilen des Schliessmuskels von *Anodonta* und zwischen diesen und dem Schliessmuskel von *Cardium* und *Mytilus* und ist geneigt, die doppelt schräggestreiften Fasern wegen ihrer verhältnissmässig trägen Contraction auch physiologisch nur als eine Abart der glatten Muskeln zu betrachten.

Allen diesen Beobachtungen mangelte eine genauere Verfolgung und Darstellung der Zusammenziehung der betreffenden Muskeln, beziehungsweise Muskelantheile auf graphischem Wege, während wieder die mittels dieser Methode von Fick (6), Pawlow (7) und Biedermann (8) vorgenommenen Beobachtungen an *Anodonta* sich theils nur auf die Verzeichnung der Zuckungscurve des ganzen Muskels (6, 7), theils nur auf jene des gelblichen Antheiles desselben beschränkten (8).

Dieser Stand der Dinge veranlasste mich während eines Aufenthaltes an der zoologischen Station in Triest im April dieses Jahres selbst an die Beantwortung der eingangs aufgeworfenen Frage zu schreiten. Da ich alle Hilfsmittel zur elektrischen Reizung der Muskeln und graphischen Beobachtung ihrer Zusammenziehung selbst dahin mitbringen musste, war ich genöthigt mich mit den einfachsten und compendiösesten Apparaten zu begnügen, die der Untersuchung von vornherein enge Schranken zogen. Weitere Schwierigkeiten verursachten die nothwendigen kleinen Reparaturen an diesen Apparaten in einer Stadt, wo keine Hochschulen und keine mit den Bedürfnissen dieser vertrauten Mechaniker zu finden sind. Dazu kam noch vorwaltend ungünstiges Wetter, welches die Beschaffung von geeignetem Material so erschwerte, dass ich beispielsweise von *Lima hians* nur ein, von *Lima squamosa* aber gar kein Exemplar in dieser Zeit zu erhalten vermochte.

Diese Umstände mögen es rechtfertigen, dass meine Untersuchungen nicht die wünschenswerthe Ausdehnung erfuhren; da dieselben aber einerseits doch mehrere bemerkenswerthe Thatsachen ergeben haben und ich anderseits dieselben kaum weiter werde führen können, sei es mir gestattet über dieselben dennoch zu berichten.

Als Reizvorrichtung stand mir lediglich ein Du Bois-Reymond'scher Schlittenapparat mit 5000 Windungen der secundären Spirale zur Verfügung, der mit einem Leclanché-Element verbunden wurde. Zur Stromschliessung diente ein Quecksilberschlüssel, zur Stromzuleitung auf einem Stativ angebrachte bewegliche Platinnadel-Elektroden, die an den Muskel seitlich angelegt wurden. Die einzelnen Muscheln wurden bis auf den zu prüfenden Muskel oder Muskelantheil ausgeweidet, zumeist nach längerem oder kürzerem Trockenliegen derselben, was ein Klaffen der Schalen bewirkt, ohne die Reizbarkeit des Muskels zu beeinträchtigen, die eine Schale horizontal an einem Stativ mittels einer der gewöhnlichen Muskelklemmen fixirt, die andere mittels Häkchen und Schnur mit dem Schreibhebel in Verbindung gesetzt. Das Häkchen steckte entweder in einer Bohröffnung der Schale oder war, bei Muscheln mit dickerer oder spröderer Schale, an dieser mittels

einer jener federleichten Neusilberklemmen befestigt, welche zum Verschluss von Postsendungen gebraucht werden. Von beiden Schalen war soviel abgetragen, dass sich die Elektroden leicht an die eine (untere) Insertion des Muskels anlegen liessen, die Last, welche der Muskel bei seiner Zusammenziehung herabzuziehen hatte, möglichst gering, der Abstand zwischen den freien Schalenrändern, aber dennoch möglichst gross war. Das Schlossband wurde nach dem Vorgange Fick's stark gelockert, jedoch stets nur soweit, dass die nicht fixirte Schale nach mechanisch bewirktem Schalenschluss sich ganz jäh wieder erhob. Der durch das Schlossband gegebene Widerstand für die Zusammenziehung des Muskels war aber begreiflicherweise bei den einzelnen Versuchen sehr wechselnd.

Die Schnur ging schräg ansteigend von der Schale über eine Rolle zu dem wesentlich höher fixirten Schreibhebel, als welcher ein an jener Rolle aufgehängter einarmiger Hebel diente, wie ich ihn zur Verzeichnung der Augenbewegungen benützte (9). Dicht an dem nahe der Axe des Hebels befindlichen Angriffspunkt der Schnur war eine 5 Gramm schwere Schale zur Aufnahme von Gewichten angebracht. Bei sehr kleinen Muscheln wurde von einer weiteren Belastung meist abgesehen, sonst wechselte dieselbe zwischen 5 und 30 Gramm, je nachdem hiebei hinsichtlich der Curvenhöhe und der Schnelligkeit der Erschlaffung das Optimum erreicht wurde.

Der fein einstellbare Schreibhebel verzeichnete seine Ausschläge auf Papier, das durch die zum Rothe'schen Polygraphen (10) gehörende Vorrichtung berusst, bewegt und in Schellack getränkt wurde. Die Bewegung des Papiers erfolgte mit der Geschwindigkeit von 3·7 Millimeter in der Secunde.

Indem ich nun an die Darstellung der an den einzelnen Arten angestellten Beobachtungen schreite, sei vorweg bemerkt, dass dieselben, abgesehen von *Lima hians*, immer an mehreren Exemplaren jeder Art gemacht wurden. Am leichtesten gelang die Herstellung eines geeigneten Präparates bei den Monomyariern *Pecten* und *Lima*. Bei *Arca* erwies sich die ungemeine Brüchigkeit, bei *Venus verrucosa* die Dicke der Schalen, bei *Scrobicularia piperata* und *Cardium edule* die Sprödigkeit derselben und die Kleinheit der Thiere im Ganzen recht hinderlich.

**Pecten.** Es wurden die Arten *Jacobaeus*, *glaber* und *varius* untersucht. Wird nach Blosslegung des aus zwei scharf gesonderten Antheilen bestehenden Schliessmuskels, wobei das Thier seine Schalen fest zusammenpresst, der weisse Antheil des Muskels durchschnitten, so schnellen diese mit einem Ruck weit auseinander, selbst bei einem ganz frischen auf Reize lebhaft reagirenden Thiere, was erweist, dass hier, abweichend von *Anodonta*, der gelblichgraue Antheil keinen höheren Tonus besitzt. Im Gegensatz zu den von Fick und Biedermann an *Anodonta* gemachten Beobachtungen ist hier auch sofort eine lebhafte Reaction auf den Inductionsreiz wahrzunehmen, selbst einzelne Schliessungs- und Öffnungsschläge, die nach Biedermann bei *Anodonta* nur »in günstigen Fällen«, »bisweilen eine deutliche Contraction des Muskels« bewirken (8, S. 46), rufen hier sofort deutliche Zuckungen hervor. An mehreren Thieren trat schon bei RA (Rollenabstand) 13—14 *cm* JÖZ (Zuckung bei Öffnung des Inductionsstromes) ein, in der Mehrzahl der Fälle bei RA 8—10. In der Regel bedurfte es eines mehrere Centimeter geringeren Rollenabstandes um JSZ (Zuckung bei Schliessung des Inductionsstromes) und wieder einer ähnlichen Verminderung des Rollenabstandes, um JSZ = JÖZ hervorzurufen. Dreimal fand ich bei RA 2—3 JSZ > JÖZ. Der Anstieg der Curven war immer ganz jäh, bei *Pecten varius* in der Regel auch der Abfall (I, 1). Bei einzelnen Exemplaren dieser *Pecten*-Art und bei den vier Exemplaren von *Pecten Jacobaeus*, sowie acht Exemplaren von *Pecten glaber*, die ich untersuchte, war der Curvenabfall zuerst auch sehr jäh, zuletzt aber gedehnter (I, 4).

In den letzteren Fällen konnte bei rascher Folge von Stromschluss und Öffnung allmälig anwachsende Dauercontraction, also gewissermassen eine Verstärkung des Tonus des Muskels, wie dies Biedermann und Pawlow bei analoger Reizung des Schliessmuskels von *Anodonta* mittels Kettenströmen beobachteten, erzielt werden und sodann ein Verharren in einem gewissen mittleren Contractionszustande, während die durch die einzelnen Schliessungen und Öffnungen des Inductionsstromes bewirkten Zuckungen an Grösse allmälig abnahmen oder bei gleichbleibender Reizfrequenz viel seltener

wurden als die Reizungen (I; 7, 8). Ab und zu trat nach solchen Reizungen eine sehr starke Erschlaffung des Muskels über das ursprüngliche Mass hinaus auf, wie Pawlow es unter analogen Verhältnissen bei *Anodonta* beobachtet und aus der Einwirkung auf »besondere Theile im Innern der Muskelfasern« zu erklären versucht hat (I, 8).

Tetanisirende Ströme riefen, wenn der Strom kräftig und der Muskel nicht durch vorhergehende Reizungen bereits erschöpft war, eine Dauercontraction hervor, die zur Verzeichnung einer horizontalen Linie führte, von der die Curve anfangs jäher und dann mehr allmälig wieder abfiel (I, 9). Hielt die Tetanisirung länger an, so erfolgte in der Regel das Absinken noch während der Reizung, und zwar dann zumeist unter zuckungsartigen Schwankungen (I, 11). Bei ermüdetem Muskel konnten solche Schwankungen auch auf der Höhe der Curven wahrgenommen werden (I, 10), oder es sank die Curve selbst bei längerer Tetanisirung sofort nach erreichtem Gipfel unter solchen Schwankungen ab. Sowohl bei Reizung mit Einzelschlägen, als namentlich bei tetanisirenden Reizen ermüdet der Muskel sehr schnell (I, 11—13).

Wurde die Reizung am intacten Muskel, also bei Erhaltensein des weissen Antheiles vorgenommen, so war bei Anwendung von Einzelschlägen eine Abänderung der Form der wegen des geringen Klaffens der Schalen sehr niederen Curven nicht wahrnehmbar; bei längerem Tetanisiren aber war ein ungemein langes Verharren in einem mittleren Contractionszustande (I, 5), ja zuweilen selbst ein allmäliges Anwachsen desselben während der Reizung wahrzunehmen (I, 3).

Dass dies auf der Miterregung des weissen Antheiles beruhte, lehrte der Ausfall der Erscheinung nach Durchschneidung desselben (I, 6), sowie seine isolirte Reizung. Diese blieb nämlich bei Verwendung von Einzelschlägen bei *Pecten* ganz wirkungslos, während die Verwendung starker tetanisirender Ströme zu einer sehr trägen, aber auch sehr lange, sogar über die Reizung hinaus anhaltenden und nur ganz allmälig nachlassenden Zusammenziehung des Muskels führte (I, 2).

So stellt sich also ein sehr ausgeprägter und den Angaben Ihering's im Ganzen entsprechender Unterschied in der

Zusammenziehung der beiden Antheile des Schliessmuskels von *Pecten* heraus, ein Unterschied, der wohl ohne Zwang auf die bei Erschlaffung und Zusammenziehung sich gleich bleibenden Structurverschiedenheiten der beiden Antheile zurückzuführen ist, deren einer quergestreift ist, während der andere nur eine durch der Länge nach angereihte stärker lichtbrechende Theilchen bedingte Längsstreifung erkennen lässt.

Allerdings sind nicht alle Fasern des gelblichgrauen Antheiles quergestreift, es finden sich in demselben vielmehr in der Regel auch homogene Fasern in wechselnder Zahl. Es mag vielleicht von dem Verhältnisse der beiden Faserarten zueinander abhängen, ob die Erschlaffung des gelblichgrauen Antheiles nach Reizung mit einzelnen Inductionsschlägen sich blitzschnell vollzieht, wie dies bei *Pecten varius* in der sehr überwiegenden Zahl von Fällen beobachtet wurde, oder anfangs jäher und dann träger, wie es bei *Pecten Jacobaeus* und *glaber* zu sehen war.

**Arca Noae.** Von den beiden Schliessmuskeln dieser Muschel wurde nur der hintere, aus zwei deutlich gesonderten Antheilen bestehende benützt, der in seinem weissen Antheil längsgestreifte Fasern von derselben Beschaffenheit wie bei *Pecten*, im gelblichgrauen aber im contrahirten Zustande neben längsgestreiften und homogenen doppeltschräg- und stellenweise auch quergestreifte Fasern in überwiegender Anzahl enthält (2, S. 10, 11). Auch hier klaffen die Schalen beträchtlich, wenn nach Abtrennung des vorderen der weisse Antheil des hinteren Schliessmuskels durchschnitten wird. Zu den durch die Brüchigkeit der Schale hier bedingten Schwierigkeiten der Präparation gesellen sich solche, welche durch die Beschaffenheit des Schlosses bedingt sind, das gezahnt ist und durch öfteres mechanisches Auf- und Zuklappen der Schalen gelockert werden muss, wobei der Schliessmuskel stark gedehnt wird und leicht einreisst.

Im Ruhezustande, auch im Wasser, klaffen die Schalen dieser Muschel etwas, schliessen sich aber auf Reize ziemlich rasch und öffnen sich hienach viel träger wieder.

Bei Reizung des isolirten grauen Antheiles trat in mehreren Fällen schon bei RA 8 *cm* JÖZ, bei einem um 3—4 *cm* geringeren Rollenabstande JSZ ein, welche bei einer weiteren ähnlichen

Verminderung des Rollenabstandes annähernd gleich stark wie die JÖZ ausfiel (II, 1—3). Die Curven zeigten einen ziemlich jähen, doch etwas minder steilen Anstieg als die vom gelblichgrauen Antheil von *Pecten* gewonnenen, und einen sehr gedehnten Abfall. Bei rascherer Folge der Reize trat auch hier ein treppenförmiges Ansteigen der Curve unter Abnahme der einzelnen Zuckungen (II, 6), bei Anwendung stärkerer tetanisirender Ströme ein jäherer Anstieg derselben (II, 8) und während längerer Tetanisirung noch während der Reizung ein allmäliges Absinken der Curve ein (II, 4). Wiederholte Reizungen führten auch hier zu rascher Ermüdung. Reizung des isolirten weissen Antheiles dieser Muschel ergab nur bei Verwendung stärkerer tetanisirender Ströme Curven, und zwar solche von ganz analoger Beschaffenheit wie die vom weissen Antheil von *Pecten* gewonnenen (I, 15). In einem Falle folgte einer derartigen Reizung regelmässig eine starke, das ursprüngliche Mass weit überschreitende Erschlaffung des Muskels (I, 16).

Reizung des gesammten intacten hinteren Schliessmuskels ergab bei Verwendung von Einzelschlägen analoge Curven wie bei Reizung des isolirten grauen Antheiles, bei länger dauernder Tetanisirung aber nach jäherem Anstieg der Curve eine lang anhaltende allmälig anwachsende Zusammenziehung (I. 14).

So prägt sich also die typische Verschiedenheit in der Structur der Fasern zwischen dem weissen und grauen Antheil des Schliessmuskels von *Pecten* und *Arca* und zwischen dem grauen Antheil von *Pecten* einer- und *Arca* anderseits in typischen Verschiedenheiten der Zuckungscurven aus.

**Venus verrucosa.** Die Schalen dieser Muschel klafften selbst nach sechs- bis siebenständigem Trockenliegen sehr wenig. Die Präparation ist darum und wegen der Dicke und Brüchigkeit der Schalen recht schwierig, und die beiden Schliessmuskeln, die je aus zwei deutlich gesonderten Antheilen bestehen, reissen dabei leicht ein. Nach Durchschneidung des vorderen und des weissen Antheiles des hinteren Schliessmuskels klaffen die Schalen etwas mehr, doch auch nicht in dem Masse, wie dies bei den beiden vorher besprochenen Muscheln der Fall ist, was begreiflicherweise die Gewinnung

guter Curven sehr erschwert. Indessen gelang es mir doch festzustellen, dass der graue Antheil des hinteren Schliessmuskels dieser Muschel in allem Wesentlichen auf einzelne Inductionsschläge (II, 5) und tetanisirende Reize in gleicher Weise reagirt wie der analoge Muskelantheil von *Arca*, mit dem er auch in der Structur im Wesentlichen übereinstimmt.

**Lima inflata.** Ich habe an anderer Stelle (2, S. 3 bis 8) eingehend dargethan, dass der Schliessmuskel dieses Thieres wohl nicht aus zwei makroskopisch deutlich gesonderten Antheilen besteht, aber in mehrfacher Lage an der Peripherie und vereinzelt im Inneren die dem weissen Antheil von *Pecten*, *Arca* u. s. w. eigenthümlichen längsgestreiften dicken sogenannten fibrillären Fasern neben an Zahl weitaus überwiegenden dünnen Fasern enthält, die im gedehnten Zustande vorwaltend schräg, beziehungsweise doppelt schräggestreift erscheinen, während sie im contrahirten Zustande zumeist ausgeprägt quergestreift sind.

Ruhig im Seewasser gelassen klaffen die Schalen dieser Muschel in der Regel nicht unerheblich. Von Zeit zu Zeit aber klappen sie jäh zusammen, wodurch das Thier sich ähnlich wie *Pecten* kräftig weiter zu schnellen vermag. Während aber bei *Pecten* sich die Schalen rasch nach dem Schluss wieder öffnen und nicht selten (auch bei der Präparation des Schliessmuskels) Schluss und Öffnung rasch nacheinander sich zwei- bis dreimal wiederholt, erfolgt das Öffnen der Schalen bei *Lima* ziemlich träg.

Dem mechanischen Öffnen der Schalen setzt auch *Lima* bedeutenden Widerstand entgegen; während aber bei *Pecten* die Überwindung desselben leicht zum Zerreissen des Schliessmuskels, namentlich seines weissen Antheiles führt, gelingt es unschwer, den Muskel von *Lima* unverletzt beträchtlich zu dehnen, wonach derselbe, wenn das Thier vorher ausgeweidet wurde, in diesem gedehnten Zustande verharrt. Da hiebei der Muskel vollständig reizbar bleibt, auch die leicht durchbohrbaren Schalen so leicht sind, dass sie intact beim Curvenzeichnen verwendet werden können, sind die Bedingungen für das Gewinnen guter Curven bei dieser Muschel besonders günstig. Bei RA 10—9 *cm* erhielt ich in der Regel schon deut-

liche JÖZ, bei 3—4 *cm* geringerem Rollenabstande JSZ und bei weiterer ähnlicher Verminderung des Rollenabstandes wurden JSZ und JÖZ gleich stark (II, 11—13). Der aufsteigende Curvenschenkel war dabei meistens nahezu ebenso steil wie bei *Pecten*, der Abfall der Curve erfolgte aber immer gedehnter. Das stufenförmige Ansteigen der Curve bei rasch aufeinander folgenden Reizungen und die hiebei eintretende Dauercontraction prägten sich sehr schön aus (II; 7, 10). Auch hier kam es nachträglich zuweilen zu einer Erschlaffung des Muskels über das ursprüngliche Mass hinaus (II, 10). Bei länger dauernder Tetanisirung kam es in der Regel zu einem allmäligen Absinken der Curve noch während der Reizung, nachher aber zu einem anfangs jäheren und dann sehr allmäligen Abfall (II, 9).

Wie der Vergleich der Curven lehrt, steht der Ablauf der Einzelzuckungen hinsichtlich der Schnelligkeit bei *Lima inflata* gewissermassen auf einer Zwischenstufe zwischen jenem beim gelblichgrauen Antheil von *Pecten* und beim gelblichgrauen Antheil von *Arca* und *Venus*. Und auch die histologische Beschaffenheit der betreffenden Muskelfasern nimmt eine Art Zwischenstellung ein, indem, wie ich an anderem Orte dargethan (2), diese bei *Lima inflata*, abweichend von *Pecten*, nur in verkürztem Zustande quergestreift sind, bei *Arca* und *Venus* im verkürzten Zustande aber doppelt schräggestreift und nur an besonders stark contrahirten Stellen quergestreift sind.

Wie ersichtlich ist, lässt sich also am Schliessmuskel der Bivalven hinsichtlich der Schnelligkeit der Contractionsvorgänge eine Art Stufenleiter feststellen, auf welcher der graue Antheil von *Pecten* als der flinkste Muskel obenan steht, hierauf der Schliessmuskel von *Lima inflata*, dann der graue Antheil von *Venus* und *Arca* folgt, und der weisse Antheil von *Pecten* und *Arca* (wahrscheinlich wohl auch jener von *Venus*) zu unterst steht, eine Art Stufenleiter, der eine analoge hinsichtlich der Streifung der Muskelfasern entspricht.

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass der Schliessmuskel von *Lima hians* im Übrigen gleich beschaffen ist wie jener von *Lima inflata*, sich von diesem aber dadurch unterscheidet, dass er auch im erschlafften Zustande zahlreiche quergestreifte

Fasern enthält (2, S. 8), wäre mir ein Vergleich der Zuckungscurven dieser beiden Muscheln begreiflicherweise von Werth gewesen. Wie ich aber schon eingangs hervorgehoben habe, vermochte ich während meines letzten Aufenthaltes in Triest nur ein Exemplar von ersterer Art zu erhalten. Aus der Untersuchung dieser einen Muschel fühle ich mich aber umso weniger zu einem Schluss berechtigt, als dieselbe, im Gegensatze zu den sonst zur Curvenaufnahme benützten Thieren wenig reizbar war und nur sehr niedrige Curven ergab.

Zur Vervollständigung meiner Beobachtungen habe ich auch Zuckungscurven von je mehreren Exemplaren von **Cardium edule** und **Scrobicularia piperata** aufgenommen, welche ruhig im Wasser gelassen ihre Schalen fest geschlossen hielten. Weder am vorderen, noch hinteren Schliessmuskel ist hier eine Sonderung in zwei Theile zu finden, wohl aber enthält der hintere Schliessmuskel dieser Thiere, der zu den Versuchen verwendet wurde, neben zahlreichen im verkürzten Zustande doppelt schräggestreiften Fasern solche von der Beschaffenheit der sogenannten fibrillären Fasern in sehr grosser Menge. Die Curven bei Anwendung einzelner Inductionsschläge fielen hier so niedrig aus, dass ich keinen weiteren Schluss daraus ziehen kann, als dass durch dieselben auch bei diesen Muskeln Zuckungen zu erzielen sind (II, 18). Bei Anwendung tetanisirender Reize kam es zu höheren Curven mit jäherem Anstieg und sehr trägem Abfall, bei länger dauernder Tetanisirung auch zu einer dem ersten Anstieg folgenden ganz allmäligen weiteren Erhebung der Curven (II, 14). Es verhielt sich also dabei der Muskel so, wie es bei gleichzeitiger länger währender Tetanisirung beider Antheile einer der früher genannten Muschelarten zu beobachten war, was mit seiner histologischen Beschaffenheit in Übereinstimmung steht.

Aus allen angeführten Beobachtungen geht hervor, dass meine Annahme, dass so grosse Verschiedenheiten, wie sie sich mir im Bau der Fasern des Schliessmuskels der Lamellibranchiaten ergeben, nicht ohne Einfluss auf die Muskelthätigkeit sein dürften (1, S. 661), begründet war. Besonderes Interesse scheint mir dabei der Umstand zu verdienen, dass wir hier in einem Muskel einer einzigen Thierclasse histologisch

und functionell den Übergang von der quergestreiften zur glatten Musculatur zu verfolgen vermögen.

### II. Zuckungscurven vom Mantel von Eledone.

Die Beobachtung, dass in der Musculatur der Cephalopoden zahlreiche doppelt schräggestreifte Fasern, beziehungsweise Faserstellen sich finden, der Bau der Fasern im Ganzen dabei aber ein ausgeprägt blätteriger ist, liess es mir wünschenswerth erscheinen, die Eigenthümlichkeiten in der Zusammenziehung der Musculatur auch hier festzustellen.

Bis zu einem gewissen Grade war dies schon durch die Beobachtung der Athembewegungen des Mantels dieser Thiere möglich, dessen freier Rand 23—25mal in der Minute sich jäh verengert. Behufs graphischer Verfolgung des Vorganges wurde bei mehreren grossen und drei beiläufig einen Zoll grossen Eledonen der Kopf derart vom Körper abgetrennt, dass die spontanen Athembewegungen erloschen; das stumpfe Körperende wurde mittels einer starken Präparirnadel auf der Wachsplatte einer Präparirschale fixirt, das Muskelhäkchen in den freien Rand des Mantels eingestochen und die mit demselben verbundene Schnur schräg ansteigend zu dem (je nach der Grösse des verwendeten Thieres) mit 10—40 *g* belasteten Schreibhebel geführt. Zur Auslösung der Zusammenziehung des Mantels diente in der Regel der Inductionsstrom, doch wurden wiederholt auch mechanische und chemische Reize versucht. Da mit letzteren, selbst wenn sie streng local angewendet wurden, dieselben den ganzen Mantel betreffenden Zusammenziehungen herbeigeführt wurden, wie sie bei Anwendung von Inductionsströmen auftraten, dürften wohl auch diese nur reflectorischer Natur sein, ein Umstand, der aber für die Beurtheilung der Art der Zusammenziehung wohl umso weniger in Betracht kommt, als ich an dünnen, dem Frosch-Sartorius ähnelnden, der Länge nach durchströmten Streifen, welche aus der Mantelmusculatur herausgeschnitten wurden, ganz analoge Zusammenziehungen zu beobachten vermochte wie am intacten Mantel. Diese aber waren bei Anwendung einzelner Inductionsschläge, die von 7 *cm* RA an wirksam waren, sowie bei einer Serie solcher und bei Verwendung tetanisirender Ströme, wie

Fig. 15—17, 19 und 20 auf Taf. II erweisen, im Wesentlichen ebenso beschaffen wie bei *Lima inflata*, obwohl zwischen den Muskelfasern hier und dort, abgesehen von der beiderseits vorhandenen deutlichen Sonderung der einfach und doppelt brechenden Elemente nicht unwesentliche Structurverschiedenheiten bestehen.

### III. Zuckungscurven der weissen und rothen Musculatur von Cistudo europaea.

Ich habe an anderer Stelle (1, S. 686) auf den Unterschied in der Färbung und Structur zwischen der Extremitätenmusculatur und der Musculatur an der Wirbelsäule von *Cistudo europaea* hingewiesen und angegeben, dass mich vergleichende Reizversuche an diesen Muskeln lehrten, dass weiss und flink und roth und träg durchaus nicht zusammenfallen müssen, und dass ich nach weiterer Durchführung dieser Versuche über dieselben besonders zu berichten gedenke.

Indem ich hiemit an die Einlösung dieses Versprechens schreite, sei zuerst daran erinnert, dass in der rothen Extremitätenmusculatur von *Cistudo* Fasern von verschiedenstem Kaliber durcheinander gemengt vorkommen, die dünneren derselben reich an ziemlich dicht stehenden feinen Körnchen und die dicken verhältnissmässig arm an solchen sind, während die langen, weissen, zum Zurückziehen des Kopfes dienenden Muskeln an der Seite der Wirbelsäule fast ausschliesslich aus an Körnchen armen Fasern zusammengesetzt sind (1, S. 686).

Letztere liegen je zu zweit an den Seiten der Wirbelsäule und bilden wegen ihrer an den Froschsartorius erinnernden Beschaffenheit ein günstiges Object für Reizversuche. Benützt wurde hiebei lediglich der längere Muskel des Paares, der sich ohne ausgeprägte Sehne am Becken und mit längerer flacher Sehne an der Schädelbasis inserirt. Diese Muskeln wurden nach Abtragen des Brustschildes durch Ausweiden des Thieres blossgelegt, die Extremitäten abgetrennt, dann der feine von der Wirbelsäule an die Mitte des Muskels gehende Nerv für die Reizung vorbereitet, hierauf die lange Sehne des Muskels abgetrennt und in der üblichen Weise mit dem Myographion verbunden und sodann die Reizung vom Nerven aus vollzogen.

Da an den Extremitäten kein für die isolirte Reizung vom Nerven aus geigneter Muskel aufzufinden war, wurden hier die Beuger im Ellbogengelenk von einem dem Nerv. brachialis beim Frosch analogen, dicken, an den Vorderarm ziehenden Nerven aus gereizt. Die vordere Extremität wurde zu diesem Behufe am Schulterblatt eingeklemmt, in der Haut der Vola manus das Muskelhäkchen befestigt und die Extremität durch entsprechende Belastung am Myographion gestreckt.

Es wurden Zuckungscurven von 11 Exemplaren von *Cistudo europaea* und einem Exemplar von *Testudo graeca* aufgenommen, ausserdem noch an zwei Exemplaren von *Cistudo europaea*, die anderweiten Vorlesungsversuchen dienten, durch Betrachtung der Muskeln festgestellt, dass die Erschlaffung der weissen Musculatur träger ablief als jene der rothen.

Mit Ausnahme eines einzigen Falles, in welchem die Musculatur der Extremitäten auffallend blass war, verlief die Zusammenziehung und Erschlaffung der rothen Beuger des Vorderarms sehr rasch (III; 1, 3). Die Zusammenziehung der weissen Musculatur fiel sehr wechselnd aus, war manchmal sehr träg, in einzelnen Fällen dagegen nahezu ebenso flink als jene der rothen; stets aber erfolgte die Erschlaffung derselben ungleich träger als jene der rothen Extremitätenmusculatur (III; 2, 4). In zwei Fällen versagte sowohl die Reizung vom Nerven aus als die directe Muskelreizung, selbst bei Verwendung stärkerer tetanisirender Ströme gänzlich, in zwei anderen Fällen mussten als Minimalreiz ungewöhnlich starke Inductionsschläge in Anwendung gezogen werden, um eine Zuckung auszulösen. In anderen Fällen wieder trat schon bei einem Rollenabstand von 21, ja sogar von 33 *cm* JÖZ auf.

Macht auch dieses wechselvolle Verhalten der weissen Musculatur, das wohl auf pathologischen Verhältnissen derselben beruhen dürfte, sowie der Umstand, dass von der rothen Musculatur nicht ein isolirter Muskel gereizt wurde, die Durchführung einer genaueren Vergleichung zwischen den beiderseitigen Zuckungscurven unmöglich, so gestattet doch wohl der regelmässig weit trägere Ablauf der Zuckungscurve der weissen Musculatur das Eine zu sagen, dass hier ein Fall vor-

liegt, auf welchen der Satz, dass die weisse Musculatur flinker reagirt als die rothe, keine Anwendung finden kann.

---

## Literaturverzeichniss.

1. Ph. Knoll, Über protoplasmaarme und protoplasmareiche Musculatur. Denkschriften der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. LVIII. Bd., S. 633 ff.

2. Derselbe, Zur Lehre von den doppelt schräggestreiften Muskelfasern. Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe, Bd. CI, Abth. III, October 1892.

3. G. Schwalbe, Über den feineren Bau der Muskelfasern wirbelloser Thiere. Schultze's Archiv, Bd. V, S. 205 ff.

4. H. v. Ihering, Über Anomia, nebst Bemerkungen zur vergleichenden Anatomie bei den Muscheln. Zeitschr. für wissenschaftliche Zoologie, Bd. 30, Suppl. S. 13 (1878).

5. Th. W. Engelmann, Über den faserigen Bau der contractilen Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der glatten und doppelt schräggestreiften Muskelfasern. Pflüger's Archiv, Bd. 25, S. 538 ff.

6. A. Fick, Beiträge zur vergl. Physiologie der irritablen Substanzen. Braunschweig 1863.

7. Joh. Pawlow, Wie die Muschel ihre Schale öffnet. Pflüger's Archiv, Bd. 37, S. 6 ff.

8. W. Biedermann, Über die elektrische Erregung des Schliessmuskels von *Anodonta*. Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. XCI. Bd., III. Abth., S. 29 ff.

9. Ph. Knoll, Über die nach Verschluss der Hirnarterien auftretenden Augenbewegungen. Ebenda, Bd. XCIV, S. 220 ff.

10. Derselbe, Über einen verbesserten Polygraphen. Prager medicinische Wochenschrift, 1879, Nr. 21.

---

# Erklärung der Tafeln.

Sämmtliche Curven auf Taf. I und II wurden mittels des im Text beschriebenen Verfahrens im Monat April in der zoologischen Station in Triest gewonnen und geben, mit Ausnahme von 15—17, 19, 20 auf Taf. II, welche vom Mantel von *Eledone* herrühren, die Contractionsvorgänge am Schliessmuskel von Bivalven bei Schliessung (*s*) und Öffnung (*ö*) eines Inductionsstromes oder Anwendung tetanisirender Inductionsströme (*t*) wieder. Die den Zeichen *s*, *ö* und *t* beigefügten Ziffern zeigen den Abstand der secundären von der primären Spirale in Centimetern an. Das Zeichen × markirt das Ende der Tetanisirung, jedoch nur beiläufig, da das Zeichen immer erst sofort nach beendigter Reizung auf dem berussten Papier angeschrieben werden konnte. Wo sich *sö* → *ö* verzeichnet findet, wurde fortgesetzt in rascher und möglichst gleichmässiger Folge der Strom geschlossen und geöffnet.

Die Curven 1—4 auf Taf. III geben die Zuckungen von Schildkrötenmuskeln wieder; 1, 2 wurden mittels des im physiologischen Institute der deutschen Universität in Prag gebräuchlichen Myographion, 3, 4 mittels der im Text beschriebenen Vorrichtung auf dem berussten Papier am Hering'schen Kymographion verzeichnet. Die Buchstaben *s*, *ö* und die beigesetzten Ziffern haben dieselbe Bedeutung wie auf Taf. I, II, die Abscissenstrecke zwischen je zwei einfachen senkrechten Strichen hat den Zeitwerth einer Secunde. Sämmtliche Curven sind von links nach rechts zu lesen.

### Tafel I.

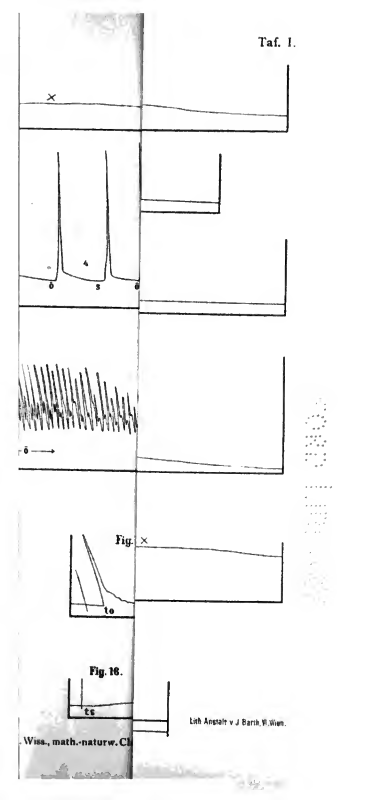
Fig. 1, 2, 9 wurden von *Pecten varius* gewonnen, und zwar 1, 9 vom isolirten gelblichgrauen, 2 vom isolirten weissen Antheil des Schliessmuskels.

Fig. 3—8 stammen von *Pecten glaber* her; 3, 5 bei Reizung beider Antheile, 6 bei Reizung des isolirten gelblichgrauen Antheiles derselben Muschel. 4, 7, 8 wurden ebenfalls vom isolirten gelblichgrauen Antheil gewonnen. Bei Fig. 7, 8 wurde Schluss- und Öffnung des Stromes fortgesetzt in möglichst gleichmässigem Tempo vorgenommen, wobei im weiteren Verlaufe der Reizung die Zuckungen des Muskels weit seltener wurden als die Reizungen.

Fig. 10—13 verzeichnet die Vorgänge bei einer in rascher Aufeinanderfolge vorgenommenen Serie von Reizungen mit tetanisirenden Strömen am isolirten grauen Antheil von *Pecten Jacobaeus*.

Fig. 14 wurde durch gleichzeitige Tetanisirung beider Antheile bei *Arca* gewonnen.

Fig. 15, 16. Reizung des isolirten weissen Antheiles von *Arca*


Taf. I.
Fig.
Fig. 18.
Lith Anstalt v J Barth, W. Wien.
. Wiss., math.-naturw. Cl

### Tafel II.

Fig. 1—4, 6, 8. Reizung des isolirten gelblichgrauen Antheiles von *Arca*.
Fig. 5. Reizung des isolirten gelblichgrauen Antheiles von *Venus*.
Fig. 7, 9—13. Reizung des Schliessmuskels von *Lima inflata*; 7, 10 bei gleichbleibender Frequenz der Reizungen.
Fig. 14, 18. Reizung des hinteren Schliessmuskels von *Scrobicularia*.
Fig. 15—17, 19, 20. Reizung des Mantels einer (ohne die Arme) beiläufig einen Zoll langen *Eledone*.

### Tafel III.

Fig. 1, 3. Reizung der rothen, 2, 4 Reizung der weissen Musculatur von *Cistudo europaea* vom Nerven aus.

# Zur Lehre von den doppelt schräggestreiften Muskelfasern

von

**Ph. Knoll.**

(Mit 2 Tafeln.)

**(Vorgelegt in der Sitzung am 13. October 1892.)**

In einer im Vorjahre erschienenen Mittheilung (1) habe ich die Frage nach der Structur der doppelt schräggestreiften Muskelfasern kurz erörtert und indem ich mich hinsichtlich dieser Fasern bei den Cephalopoden der von Schwalbe (2) für die Hirudineen aufgestellten Ansicht anschloss, dass die die Faser zusammensetzenden Muskelblätter in zwei spiraligen Systemen, von denen das eine der dem Beobachter zugekehrten, das andere der entgegengesetzten Seite der contractilen Rinde angehört, um die Marksubstanz herumlaufen (1, S. 670), im Übrigen die Meinung ausgesprochen, dass nicht alles, was als Doppeltschrägstreifung erscheint, nach einem und demselben Schema erklärt werden kann, und dass es immer Sache besonderer Untersuchung sei, zu ermitteln, worauf in diesem oder jenem Falle dieses eigenthümliche Bild zurückzuführen ist (1, S. 663).

Ein Aufenthalt an der zoologischen Station in Triest im Herbst des vorigen und im Frühling dieses Jahres, bei welchem ich dem Inspector derselben, Herrn Dr. Ed. Graeffe, für bereitwillige Beschaffung von Material wieder zu Dank verpflichtet wurde, regte mich zu weiterer Beschäftigung mit diesem Gegenstande an, der mich um seiner Bedeutung für die Fragen nach der Entwickelung der quergestreiften Muskelfaser in der Thierreihe und nach den Vorgängen in den gestreiften Muskelfasern bei der Zusammenziehung immer wieder anzog, wenn derselbe auch ausserhalb meines eigentlichen Arbeitskreises liegt.

Indem ich nun das Ergebniss langwieriger, mühevoller Untersuchungen in diesen Blättern kurz darlege, bin ich mir dabei wohl bewusst, nur einzelne Thatsachen, die für eine dereinstige Lösung der Fragen, um die es sich hier handelt, herangezogen werden können, beizubringen; da mir aber die eine oder andere dieser Thatsachen, wie die Umordnung der stark lichtbrechenden Theile in der Muskelfaser bei der Zusammenziehung recht bemerkenswerth erscheint, und ich nicht weiss, ob und wann ich den fraglichen Gegenstand weiter zu verfolgen vermag, glaubte ich mit meiner Darlegung nicht zurückhalten zu sollen.

Wie widersprechend die Ansichten der verschiedenen Beobachter über die Structur der von Schwalbe als doppelt schräggestreift (2, S. 212) bezeichneten Muskelfasern sind, geht schon zur Genüge aus meinen, sowie aus den ausführlicheren Mittheilungen von Ballowitz (3) über die Literatur dieses Gegenstandes hervor. Und nimmt man hinzu, dass jüngst Th. Eimer (4) im Einklang mit einer älteren Mittheilung Margo's (5) angab, am Schliessmuskel von *Anodonta*, der seit Engelmann's (6) bekannten Untersuchungen gewissermassen als classischer Repräsentant der doppelt schräggestreiften Musculatur galt, Querstreifung beobachtet zu haben (4, S. 80, 81), und ausführte, die »schiefen, gekreuzten und Zickzacklinien würden dadurch hervorgerufen, dass die Fibrillen aneinander verschoben sind«, wie man ähnliche Bilder auf Grund derselben Ursache sehr häufig auch bei den quergestreiften Muskeln der höheren Thiere finde (S. 84, 85), so dürfte eine weitere Untersuchung dieses Gegenstandes wohl als ein gerechtfertigtes Beginnen erscheinen.

Mich leitete hiebei zunächst der Gedanke, zu ermitteln, welche Stellung innerhalb des Muskelgewebes die doppelt schräggestreiften Muskelfasern einnehmen, ob wir in denselben eine Abart der fibrillären glatten Muskelfasern vor uns haben, wie Engelmann annimmt, oder eine durch schräge Anordnung der doppelt brechenden Theilchen charakterisirte Abart der gestreiften Muskelfasern, wie Schwalbe behauptete, eine Frage, deren Beantwortung für unsere Kenntnisse der Entwickelung der Muskelfaser innerhalb der Thierreihe von Wichtigkeit ist, und mich in weiterer Folge zum Studium der Zuckungseigen-

thümlichkeiten der längsgestreiften, doppelt schräggestreiften und quergestreiften Muskelfasern der Mollusken veranlasste.

Ich habe mich dabei auf das Studium der Schliessmuskeln der Lamellibranchiaten und die Musculatur des Mantels, der Buccalmasse und der Arme der Cephalopoden beschränkt, da diese Objecte alle genannten Faserarten in wohlausgeprägten Typen enthalten und, abgesehen von der Buccalmasse der Cephalopoden, gleichzeitig sich zu Reizversuchen eignen, über deren Ergebnisse ich aber abgesondert berichten werde.

Die mikroskopische Untersuchung wurde an frischen und an fixirten Objecten, an gefärbten und ungefärbten Zupf- und Schnittpräparaten vorgenommen. Am geeignetsten erwies sich die Untersuchung an, in einer Mischung von Wasser und Glycerin zu gleichen Theilen liegenden ungefärbten und gefärbten Zupfpräparaten von fixirten Objecten, namentlich von in Flemming'scher Lösung (nach dem stärkeren Recept und nach der von Cori angegebenen Modification) und in Pikrinschwefelsäure fixirten Objecten. Einschluss in Balsam erwies sich, abgesehen von Präparaten, die für die Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop bestimmt waren, als unvortheilhaft. Die Beobachtung erfolgte fast durchaus mittels Zeiss'scher Öl-Immersionslinsen.

## I. Die doppelt schräggestreiften Muskelfasern der Lamellibranchiaten.

Den Ausgangspunkt meiner diesbezüglichen Untersuchungen bildete der Schliessmuskel von *Lima inflata*, in welchem, wie ich bereits angegeben (1, S. 660), einfach und doppelt schräg-, sowie quer- und längsgestreifte Fasern neben einander vorkommen.

**Lima inflata.** Der Schliessmuskel dieses Thieres erscheint in seinem ganzen Umfange weiss, sehnig glänzend, auf dem Querschnitte aber gelblichgrau. Makroskopisch ist eine Sonderung in zwei Antheile nicht vorhanden, mikroskopische Schnitte durch die Dicke des ganzen Muskels lehren aber, dass die dem sogenannten sehnigen Antheile des Schliessmuskels anderer Muscheln eigenthümlichen dicken, ausgeprägt längs-

gestreiften Fasern den Muskel an seinem ganzen Umfange in mehrfacher Lage umsäumen, vereinzelt eingesprengt, aber auch im Inneren desselben vorkommen.

Das Thier, dessen Schalen bei voller Ruhe stets etwas klaffen, setzt dem gewaltsamen Öffnen derselben erheblichen Widerstand entgegen, der aber ohne das bei anderen Muscheln so leicht eintretende Zerreissen des Muskels überwunden werden kann, so dass der Schliessmuskel desselben unversehrt beträchtlich gedehnt werden kann, in welchem Zustande er dann verharrt. Eine ähnliche Verlängerung erfährt der Muskel beim Absterben des Thieres spontan.

Nach Abtrennung von einer Schale schrumpft der künstlich stark gedehnte Muskel unter Umständen bis auf den vierten Theil der erreichten Länge zusammen. Viele Fasern zeigen dann eine starke Kräuselung, was mir für eine Mitbetheiligung elastischer Kräfte an der Verkürzung zu sprechen scheint.

Mit Rücksicht auf die Angabe Engelmann's, dass bei *Anodonta* alle Fasern des Schliessmuskels, auch wenn sie dem gelben Theil entnommen sind, zwar deutlich fibrillär, aber nicht deutlich oder doch nur unter sehr spitzem Winkel doppelt schräggestreift erscheinen, wenn der Muskel im gedehnten Zustande fixirt wurde, dagegen an allen Fasern und an nahezu allen Stellen aller Fasern stark ausgesprochene doppelte Schrägstreifung sichtbar ist, wenn der Muskel ad maximum, und endlich wohl an vielen Stellen aber an keiner Faser in ihrer ganzen Länge Doppeltschrägstreifung zu finden ist, wenn er in geringerem Maasse verkürzt fixirt wurde (6, S. 555—557), habe ich die Untersuchung am Schliessmuskel von *Lima inflata* bei verschiedenen Graden der Dehnung, beziehungsweise Verkürzung desselben vorgenommen.

Im Ganzen wurde der Schliessmuskel von 21 sehr verschieden grossen Exemplaren dieser Muschelart untersucht, hievon acht im gedehnten, die übrigen im Zustande verschiedengradiger Verkürzung. Sechs hievon, durchwegs sehr kleine Exemplare, gehörten nach Bestimmung des Prof. Dr. Boettger in Frankfurt a. M. wahrscheinlich der *var. hesperia* an.

Zunächst ist hervorzuheben, dass sowohl in den gedehnt, wie in den verkürzt, frisch in Seewasser oder in ein Drittel-

beziehungsweise absolutem Alkohol, osmiumreicherer und osmiumärmerer Flemming'scher Lösung (Modification von Cori) und Pikrinschwefelsäure fixirten Objecten doppelt schräggestreifte Fasern zu finden waren, weit zahlreicher sogar in den gedehnten Muskeln als in den verkürzten, in welchen letzteren die quergestreiften Fasern überwogen. Wenn ich den Unterschied des Schliessmuskels von *Lima inflata* im verkürzten und gedehnten Zustande mit Schlagworten kennzeichnen sollte, müsste ich den Muskel im ersten Falle als quergestreift, im letzteren als doppelt schräggestreift bezeichnen. Dabei fanden sich aber in beiden Fällen zahlreiche Fasern, die in der Structur von der Hauptmasse der Fasern in verschiedener Weise abwichen, was das Zusammenfassen der Befunde von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus sehr erschwert.

Die Durchmusterung einer überaus grossen Zahl von ungefärbten oder in Hämatoxylin gefärbten Zupf- und Schnittpräparaten von den in 50 zu 70 und 90% ansteigendem Alkohol nachgehärteten Objecten lehrte, dass im gedehnten wie im verkürzten Muskel die Fasern, abgesehen von einer wechselnden Zahl von homogenen, in der schwach lichtbrechenden, in Hämatoxylin nicht oder doch nur schwächer sich färbenden Grundsubstanz stärker lichtbrechende und in Hämatoxylin sich stärker färbende Theilchen von in den einzelnen Fasern sehr wechselnder Anordnung enthielten.

In den gedehnten Muskeln überwogen weitaus die Fasern, in welchen diese Theilchen entweder regellos verstreut, oder in Längsreihen (Taf. I, Fig. 1; Taf. II, Fig. 1) oder in von der Faseraxe mehr oder weniger abweichenden Schrägreihen (Taf. II, Fig. 2—4; Taf. II, Fig. 4—6) angeordnet waren. Oft machten diese Schrägreihen den Eindruck fein gekörnelter Fibrillen, an denen eine leichte wellige Biegung wahrzunehmen war (Taf. II, Fig. 5). Bei wechselnder Einstellung trat dann zumeist, so auch bei der eben bezeichneten Faser, ein System entgegengesetzt verlaufender solcher Streifen hervor. War die wellige Biegung stärker, so entstand der Eindruck einer eigenthümlichen zopfartigen Durchflechtung jener fibrillenartigen Züge (Taf. I, Fig. 2, 3), wobei sich die einzelnen fibrillenartigen Reihen stärker lichtbrechender und stärker sich färbender Theilchen, oft linienartig

mit einander verschmolzen, immer nur auf kürzere Strecken im ununterbrochenen Zusammenhange verfolgen liessen.

Nicht selten aber auch erschienen die Schrägreihen stärker lichtbrechender Theilchen bandartig verbreitert und letztere zuweilen durch helle Zwischenräume weiter von einander gesondert (Taf. I, Fig. 19), wodurch ein Bild entstehen kann, das der von Schwalbe (2, Taf. XIV, Fig. 4) gegebenen Abbildung einer doppelt schräggestreiften Faser sehr ähnelte. In der Regel konnte ich mich aber dann durch vorsichtig wechselnde Einstellung davon überzeugen, dass dieses Bild durch die Kreuzung zweier in verschiedenem Niveau liegender und verschieden gerichteter Systeme von hellen und dunklen Bändern bedingt war. In anderen Fällen aber konnte ich auch bei wechselnder Einstellung nur ein System solcher Streifen wahrnehmen, das aber unter Umständen seine Richtung innerhalb einer und derselben Faser wechselte (Taf. II, Fig. 4, 6; Taf. I, Fig. 4).

In dem stark verkürzt fixirten Muskel fanden sich neben den vorwaltenden quergestreiften Fasern stets theils vereinzelt, theils in Gruppen, Fasern von derselben Beschaffenheit wie im gedehnten Muskel, während anderseits in diesem wieder an einzelnen Fasern an gewissen Stellen eine nur einen Theil der Faserbreite durchsetzende Querstreifung zu sehen war (Taf. II, Fig. 1), wie Vosseler (7) sie jüngst von Anthropodenmuskeln abgebildet hat, an Faserwülsten wohl auch eine über die ganze Faserbreite sich erstreckende Querstreifung fand.

Die mannigfaltige Erscheinungsform der Querstreifung, der Wechsel zwischen Quer- und Schrägstreifung und einer regellosen Vertheilung der stark lichtbrechenden Theilchen, das Vorkommen dachsparrenartiger Zeichnung und der Übergang von dieser in die Querstreifung an einer und derselben Faser, sowie die gleichzeitige, an Alkoholpräparaten oft sehr ausgeprägte fibrilläre Längsstrichelung der Fasern ergibt sich genügend aus den Fig. 5 auf Taf. I, und 3, 10. 11, 12, 14, 16 auf Taf. II. Aus allen diesen Beobachtungen aber wird sich meines Erachtens kaum ein anderer Schluss ziehen lassen als der, dass die stärker lichtbrechenden und stärker sich färbenden Theilchen, welche die Zeichnung der Fasern des Schliessmuskels von *Lima inflata* bedingen, überaus labil sind, bald linienartig mit einander

verschmelzen, bald wieder zu gröberen, weiter von einander gesonderten Partikeln zusammentreten und unter dem Einfluss richtender Kräfte aus der Längs- in die Schräg- und Queranordnung übergeführt werden.

Dass unter diesen richtenden Kräften die bei der Zusammenziehung der Faser thätigen wohl in erster Reihe stehen, scheint mir nicht bloss aus dem Unterschiede zwischen den verkürzt und erschlafft fixirten Objecten, sondern insbesondere daraus hervorzugehen, dass man an Fasern, an denen sich ein Wulst findet, zuweilen den Übergang aus der Längs- durch die Schrägstellung in die innerhalb des Wulstes herrschende Querstellung beobachten kann (Taf. II, Fig. 13), wobei aber bemerkt werden muss, dass die Querstreifung an Faserwülsten oft nur an einer Stelle deutlich ist, ja, dass diese sehr häufig im Ganzen nur unregelmässig granulirt oder homogen und glänzend erscheinen.

Ob wir in der spiraligen Biegung der fibrillenartigen Reihen stärker lichtbrechender Theilchen, welche so häufig zu finden ist, den Beginn der zur Anordnung dieser Theilchen in Querreihen führenden Bewegung zu suchen haben, lässt sich nach Erscheinungen, wie sie auf Fig. 13, Taf. II dargestellt sind, nicht geradezu verneinen, doch finde ich auch keine ausreichenden Anhaltspunkte dafür, dies geradezu zu behaupten.

Ebenso zurückhaltend muss ich mich hinsichtlich der Frage aussprechen, ob die auf Fig. 1, Taf. II abgebildete partielle Querstreifung auf Entwickelungsvorgänge oder auf stellenweise Faserthätigkeit zu beziehen ist.

Dass die stärker lichtbrechenden und stärker sich färbenden Theilchen Disdiaklasten-Gruppen sind, ist nicht nur nach ihrer stärkeren Lichtbrechung und Färbung, sondern insbesondere dadurch wahrscheinlich, dass breitere, stärker lichtbrechende Streifen an diesen Muskelfasern an in Glycerin liegenden Alkoholobjecten bei gekreuzten Nicols auf Gyps, Roth erster Ordnung, blau erscheinen.

Bei Zuleitung schwacher Essig- oder Ameisensäure unter dem Deckglase werden selbst breite Quer- oder Schrägstreifen an diesen Fasern rasch auf eine feine Linie reducirt, die bald darauf auch verschwindet.

Im Zusammenhange hiemit findet man an dem Goldverfahren unterzogenen Fasern in der Regel keine Structurzeichnung oder nur feine, an eingekerbten Faserstellen liegende rothe Linien. Bei der Vergoldung sehr schwach angesäuerter Objecte aber oder von Alkoholpräparaten, kann man auch breite, rothe Streifen zur Darstellung bringen, die in letzterem Falle wohl auch noch eine fibrilläre Strichelung erkennen lassen (Taf. I, Fig. 20).

Inwieweit der Umstand, dass man bei *Lima inflata* die Umordnung der in der erschlafften Faser in Längsreihen angeordneten Disdiaklasten-Gruppen zu Querreihen bei der Contraction beobachten kann, als Stütze der von Eimer (4) entwickelten Ansicht zu dienen vermag, dass die Querstreifung der Muskelfasern nur Product ihrer Thätigkeit ist und bei den höheren Thieren gewissermassen nur infolge ihrer anhaltenden Thätigkeit stabilisirt erscheint, muss ich ganz dahingestellt sein lassen. Der Umstand aber, dass man bei den sofort anzuführenden nahe verwandten Arten, bei denen, soweit ich dies zu ermitteln vermochte, eine wesentliche Verschiedenheit der Lebensweise nicht besteht, die Fasern wenigstens in gewissen Abschnitten des Schliessmuskels dauernd quergestreift findet, scheint mir nicht sehr für diese Ansicht zu sprechen.

**Lima hians** (2 Exemplare) und **squamosa** (4 Exemplare), **Pecten Jacobaeus** (5 Exemplare), **varius** (2 Exemplare) und **glaber** (2 Exemplare). Bei allen diesen Lamellibranchiaten finden sich am gedehnten, wie am verkürzten Schliessmuskel ausgeprägt quergestreifte oder solche Fasern, bei denen die Streifen nur ganz wenig von der Querlage abweichen in grosser Zahl, die bei dem makroskopisch mit jenem von *Lima inflata* ganz analogen Schliessmuskel von *Lima hians*, abgesehen von der Peripherie, die Hauptmasse des Muskels ausmachen, bei *Lima squamosa*, wo wenigstens an grösseren Exemplaren eine deutlichere Sonderung in einen weissen und gelblichgrauen Antheil vorhanden ist, sowie bei den Pecten-Arten, bei denen beide Antheile scharf gesondert erscheinen, nur in dem letzteren, und zwar in der Regel vermengt mit homogenen Fasern vorkommen. Wohl finden sich auch hier dachsparrenartig gezeichnete Faserstellen, oder solche, wo die Streifen stärker schräg liegen, ver-

einzelt, sehr selten auch solche, wo die Schrägstreifen innerhalb einer Faser nach verschiedener Richtung laufen. Ab und zu stösst man auch auf eine Faser mit partieller Querstreifung (Taf. I, Fig. 6). Im Ganzen aber beherrscht, und zwar sowohl im gedehnten, wie im verkürzten Zustande des Muskels eine durch verhältnissmässig breite, meist ausgeprägt fibrilläre und oft in der Mitte aufgehellte Streifen bedingte Querstreifung das Bild vollständig (Taf. I, Fig. 7—10, 16). Es ist gewissermassen als ob sich hier bereits eine Stabilisirung der bei *Lima inflata* noch sehr labilen, stärker lichtbrechenden Theilchen in Querreihen und damit der Übergang zur eigentlichen quergestreiften Muskelfaser vollzogen hätte.

Die Doppelbrechung der stärker lichtbrechenden Streifen ist bei diesen Pectiniden noch ausgeprägter als bei *Lima inflata*, das Verhalten gegen Säuren und Chlorgold das Gleiche.

Bei allen Pectiniden fand ich an Schnitt- und Zupfpräparaten an einer Anzahl von Fasern kolbige Enden, die oft noch, wenigstens an dem der übrigen Faser zugekehrten Theile, eine sehr feine Querstreifung erkennen liessen, sonst aber nur unregelmässig granulirt oder homogen erschienen. Ich muss es dahin gestellt sein lassen, ob es sich dabei immer um Contractionswülste handelte, da nicht selten auch den von Margo bei *Anodonta* und den Cephalopoden beschriebenen Sarkoplasten (5, Fig. 6, 7) ähnelnde, an beiden Enden kolbig abgerundete sehr kurze Fasern von gleicher Structur wie jene kolbigen Faserenden vorkamen.

Ebenso wie Schwalbe, der letztere Gebilde im Schliessmuskel von *Mytilus* bobachtet hat (2, S. 237), habe ich Kerne an denselben vermisst, und kann gleich diesem »über die Bedeutung derselben kein sicheres Urtheil fällen«.

Der Umstand, dass die Structur dieser Gebilde mit jener von unzweifelhaften Contractionswülsten übereinstimmt und dass dieselben sich auch bei erwachsenen Thieren zahlreich finden, lässt es meines Erachtens nicht ausschliessen, dass man in denselben oder wenigstens in einem Theile derselben vollständig contrahirte Fasern vor sich hat, wobei es freilich immer noch zu erklären bliebe, wie es kommt, dass hiebei der aussenständige Kern unsichtbar wird.

Endlich habe ich noch zu bemerken, dass ich mich diesmal im Gegensatze zu meiner ersten Beobachtung über diesen Punkt (1, S. 660) davon überzeugt habe, dass die zuerst von Wagener (8), bei *Lima* »*spec*«. beobachtete dachsparrenartige Zeichnung bei den Pectiniden auch an Fasern vorkömmt, die bei keinerlei Einstellung Doppeltschrägstreifung zeigen (Taf. I, Fig. 4, 5, 9; Taf. II, Fig. 11, 12).

**Arca** (5 Exemplare), **Venus verrucosa** (3 Exemplare), **Anodonta** (8 Exemplare), **Unio pictorum** (6 Exemplare), **Scrobicularia piperata** (4 Exemplare), **Cardium edule** (2 Exemplare).

Während die früher erwähnten Lamellibranchiaten Monomyarier sind, gehören die eben angeführten zu den Dimyariern. In der Regel wurde hier nur der hintere Schliessmuskel der Untersuchung unterzogen, der bei den ersten vier angeführten Arten eine ausgeprägte Sonderung in einem »sehnigen« (weissen) und »glasigen« (gelblich grauen) Antheil erkennen lässt, während dies bei *Scrobicularia* und *Cardium* nicht der Fall ist.

Der Vergleich zwischen gedehntem und verkürztem Muske wurde hier nur bei *Anodonta* und *Unio* vorgenommen. In Übereinstimmung mit den Angaben Engelmann's erwiesen sich die Fasern hier auch im »glasigen« Antheile im gedehnten Zustande in der Hauptmasse längsgestreift, im verkürzten Zustande dagegen zumeist doppelt schräggestreift, wobei in der Regel nachzuweisen war, dass die beiden sich kreuzenden Streifensysteme in verschiedenem Niveau liegen. Doch muss ich hervorheben, dass an Muskeln, welche stark gedehnt durch 24 Stunden in osmiumreicherer Flemming'scher Lösung fixirt und dann von den Schalen abgelöst in derselben Flüssigkeit und hierauf in Alkohol von steigender Dichte nachgehärtet worden waren, neben einer erheblichen Zahl homogener oder unregelmässig granulirter Fasern und neben sarkoplastenartigen ausgeprägt quergestreiften Gebilden (Taf. I, Fig. 18) auch nicht wenige Fasern zu finden waren, die an verdickten Stellen unzweifelhafte in Hämatoxylin sich färbende Querstreifen zeigten (Taf. I, Fig. 21), und dass vereinzelt Fasern vorkamen, welche Übergang aus der Längs- in die Doppeltschrägstreifung, beziehungsweise in die einfache Schräg- und Querstreifung erkennen liessen (Taf. II, Fig. 2).

Anderseits fand sich auch im ad maximum verkürzt fixirten »glasigen« (gelben) Antheil von *Anodonta* und *Unio*, wie in demselben Antheile von *Arca* und *Venus* und bei *Scrobicularia* und *Cardium*, die alle nur in stark verkürztem Zustande untersucht wurden, stets eine Anzahl von Fasern, die wenigstens stellenweise Längsstreifung erkennen liessen (Taf. I, Fig. 12). Längs-, Schräg- und Querstreifen erwiesen sich in der Regel bei Verwendung eines apochrom. Systems von Zeiss 2·0 *mm*, Compensat. Ocul. 4—6 aus einzelnen stärker lichtbrechenden Theilchen zusammengesetzt, welche oft noch durch eine etwas schwächer lichtbrechende und schwächer sich färbende Substanz verbunden erschienen (Taf. I, Fig. 12—15, 17, 21, 22). Nicht selten aber, namentlich an Alkoholpräparaten waren die Streifen linienhaft.

Am klarsten trat die Zusammensetzung der stärker lichtbrechenden Streifen (in dem »glasigen« Antheil der genannten Lamellibranchiaten) aus einzelnen kleinen Theilchen gewöhnlich an den auch hier nicht seltenen Übergangsstellen von der Längs- und Schräg- zur Querstreifung hervor (Taf. I, Fig. 17; Taf. II, Fig. 2, 7). Doch konnte ich mir dieselbe auch an im Ganzen doppelt schräggestreiften Fasern in der Regel dadurch zur Anschauung bringen, dass ich möglichst scharf nur auf das dem Beobachter zugekehrte Streifensystem einstellte (Taf. I, Fig. 11, 13, 15, 22), wobei dann auch der Eindruck einer Art von Doppeltschrägstreifung entstand. Weniger deutlich war dies aus naheliegenden Gründen an dem bei tieferer Einstellung hervortretenden zweiten, gekreuzt verlaufendem Streifensystem.

Recht schlagend, namentlich an den in osmiumreicherer Flemming'scher Lösung fixirten Objecten, trat in der Regel die Zusammensetzung aus einzelnen und zwar hier meist etwas gröberen Theilchen, an den stärker lichtbrechenden Streifen der Fasern des »sehnigen« Antheiles aller angeführten Lamellibranchiaten hervor, bei denen ein solcher deutlich gesondert sich findet. Die Anordnung derselben aber war hier im gedehnten wie im ad maximum verkürzten Zustande stets von der Längsaxe nicht oder nur ganz wenig abweichend; die den Fasern des glasigen Antheiles eigenthümliche Labilität dieser Theilchen

fehlte also hier. Möglicherweise hängt hiemit die Verschiedenheit in der Zusammenziehung dieser beiden Antheile, über die ich besonders berichten werde, zusammen.

---

Alles zusammengenommen, muss ich mit Engelmann die Doppeltschrägstreifung in den Fasern des Lamellibranchiaten-Schliessmuskels auf einen Contractionsvorgang zurückführen. Aus zahlreichen Beobachtungen muss ich ferner schliessen, dass die stärker lichtbrechenden Theilchen dabei in den Fällen, wo die Richtung der Streifen mit der Einstellung wechselt, in der That in Spiralen um die Faseraxe angeordnet sind, und da man nicht selten die Kreuzung der in verschiedenem Niveau liegenden Streifen bis an die Spitze der Fasern verfolgen kann, vermag ich mich auch nicht der von Fol aufgestellten (9) und später auch von Ballowitz (3, S. 320) vertretenen Ansicht anzuschliessen, dass es sich nur um Anordnung in einem Spiralsystem handelt, dessen dem Beobachter zu- und abgewendete Hälften sich kreuzen, sondern muss mit Engelmann Anreihung in zwei verschieden gewundenen Spiralsystemen annehmen.

Zweifelhaft muss ich es lassen, ob eine Anordnung der stärker lichtbrechenden Theilchen in Spiralen auch an vollständig erschlafften Fasern oder Faserstellen besteht. Es müsste sich dann um einen so gedehnten Verlauf der Spirale handeln, dass ich die Abweichung von der Längsaxe nicht mehr aufzufassen vermochte.

Worin ich mich aber von der Ansicht Engelmann's entfernen und jener Schwalbe's nähern muss, der die Doppeltschrägstreifung durchwegs auf schräggestellte Reihen doppelt lichtbrechender Theilchen zurückführt (2, S. 213), das ist, dass ich die Streifen der doppelt schräggestreiften Fasern nicht als homogene Fibrillen, sondern als Reihen von fibrillenartig angeordneten Disdiaklastengruppen von grosser Labilität ansehen muss. Wohl besitzen die Fasern eine gewisse Neigung zur Spaltung in der Richtung jener Reihen (Taf. I, Fig. 11, 14, 22); anderseits aber konnte ich auch nicht selten, insbesondere an Alkoholpräparaten, und hier wieder namentlich bei *Lima inflata* (Taf. II, Fig. 3, 6, 10), aber auch bei *Arca* und *Venus* eine Zer-

theilung der Faser in feine, die Richtung der stark lichtbrechenden Streifen kreuzende Fibrillen beobachten.

Ich kann danach auch die Fasern, um die es sich hier handelt, nicht lediglich als glatte Muskelfasern mit besonderem Verlaufe der Fibrillen betrachten, sondern erblicke in denselben eine Übergangsform zu den bei einer Anzahl von Pectiniden bereits in wohl ausgeprägten Typen vorkommenden quergestreiften Fasern.

### II. Die doppelt schräggestreiften Muskelfasern der Cephalopoden.

In meiner eingangs erwähnten Monographie habe ich bereits eine mit Abbildungen versehene Beschreibung dieser Fasern gegeben, aus der ich folgerte, dass die Deutung nahe liegt, dass die Doppeltschrägstreifung hier dadurch zu Stande kommt, »dass die die Faser zusammensetzenden Muskelblätter in zwei spiraligen Systemen, von denen das eine der dem Beobachter zugekehrten, das andere der entgegengesetzten Seite der contractilen Rinde angehört, um die Marksubstanz herumlaufen«.

Seitdem hat Ballowitz (3), ohne von meiner ja erst kurz vorher erschienenen und in einer grösseren Monographie eingeschachtelten Darstellung Kenntniss zu besitzen, eine eingehendere, im Wesentlichen mit der meinen übereinstimmende Beschreibung dieser Fasern veröffentlicht.

Drei Punkte sind es aber, in denen unsere Deutung der Befunde von einander abweicht. Während Ballowitz die in Gold sich färbenden Streifen der Rinde mit den schwach lichtbrechenden Streifen der ungefärbten Präparate identificirt, habe ich dieselben als aus den stark lichtbrechenden Streifen hervorgehend angesehen. Und da für meine Auffassung der Umstand spricht, dass die stark lichtbrechenden und die in Gold gefärbten Streifen feiner sind als die anderen und häufig eine körnige Beschaffenheit zeigen, die anderen aber nicht, muss ich auch heute noch an derselben festhalten.

Ballowitz betrachtet ferner die stark lichtbrechenden, blätterigen Streifen als fibrilläre, die schwach lichtbrechenden als interfibrilläre Substanz. Ich musste früher diese Frage un-

beantwortet lassen, und glaube nun, da ich in Übereinstimmung mit einer älteren Angabe Margo's (5, S. 570) die ersteren Streifen unter Verwendung von Gypsblättchen doppelt, die letzteren einfach brechend fand, dass es sich hier überhaupt nicht um einen Wechsel von fibrillärer und interfibrillärer Substanz im gewöhnlichen Sinne, sondern um eine Schichtung von einfach und doppelt brechender Substanz handelt, deren ersterer man eine Betheiligung am Contractionsvorgange schon aus dem Grunde kaum wird absprechen können, weil es bei den Cephalopoden zahlreiche, nur aus schwach lichtbrechender Substanz bestehende Muskelfasern gibt.

Ballowitz führt ferner mit Fol die Doppeltschrägstreifung auf Kreuzung der beiden Hälften eines einzigen Systems von Spiralfasern zurück (3, S. 320).

Ich muss dem gegenüber bemerken, dass man auch an den Cephalopodenmuskelfasern häufig die Doppeltschrägstreifung bis an das Faserende verfolgen kann, habe aber ausserdem zu Gunsten meiner Ansicht Fig. 23 auf Taf. I beizubringen, welche das Rissende einer doppelt schräggestreiften Faser aus der Buccalmasse von Eledone, und zwar bei hoher (*a*), mittlerer (*b*) und tiefer (*c*) Einstellung wiedergibt.

Ich habe in meiner eingangs erwähnten Monographie darauf aufmerksam gemacht, dass bei den Cephalopoden neben den ausgeprägt doppelt schräggestreiften Fasern, welche zugleich dicker sind und eine verhältnissmässig breitere Rindensubstanz besitzen, Fasern vorkommen, die scharf ausgeprägte Längsstreifung mit nahezu, aber nicht vollständig parallelem Verlauf dieser Streifen zur Faseraxe besitzen (1, S. 669).

Ich habe dabei die Frage aufgeworfen, ob etwa genetische Beziehungen zwischen diesen beiden Faserkategorien bestehen, es aber als sehr unwahrscheinlich bezeichnet, dass die erste dieser Faserkategorien etwa nur einen Contractionszustand der zweiten darstellt.

Ich habe diese Beziehungen in neuerlichen Untersuchungen verfolgt und ein Übergehen der einen in die andere Faserart nicht selten nachweisen können (Taf. II, Fig. 8, 9, 15). Nach den im ersten Capitel angeführten Beobachtungen und Erwägungen aber und nach Bildern, wie sie die eben angeführten

Figuren wiedergeben, scheint mir die Ansicht, dass die erste Faserart nur einen Contractionszustand der zweiten darstellt, durchaus nicht abzuweisen.

Ich muss auch hier anführen, dass ich bei einigen zollgrossen Eledonen, die ich im Frühjahre in Triest zu untersuchen Gelegenheit hatte, durchaus nicht auffallend mehr »Sarcoplasten« fand, als bei erwachsenen Thieren. Anderseits aber führte auch die Untersuchung an Mantelmusculatur, die in stark contrahirtem Zustande durch Injection von Osmiumsäure ins Gewebe fixirt worden war, zu keinem schlagenden Ergebnisse. Möglicherweise könnten Beobachtungen an ganz schlaffer, nicht mehr erregbarer Musculatur zum Ziele führen.

Jedenfalls scheint mir die Frage nach der Natur der »Sarcoplasten« weiterer Verfolgung, auch auf dem Wege entwicklungsgeschichtlicher Untersuchung werth.

## Verzeichniss der angeführten Literatur.

1. Ph. Knoll, Über protoplasmaarme und protoplasmareiche Musculatur. Denkschriften der mathem.-naturw. Classe der kaiserl. Akad. in Wien, Bd. LVIII, S. 633 ff.

2. G. Schwalbe, Über den feineren Bau der Muskelfasern wirbelloser Thiere. Schultze's Arch., Bd. V, S. 205 ff

3. E. Ballowitz, Über den feineren Bau der Muskelsubstanzen. Ebenda, Bd. XXXIX, S. 291 ff.

4. Th. Eimer, Die Entstehung und Ausbildung des Muskelgewebes. Zeitschr. für wiss. Zool, Bd. LIII, Suppl. S. 67 ff.

5. Margo, Über die Muskelfasern der Mollusken. Sitzungsber. der Wiener Akad., mathem.-naturw. Cl., Bd. XXXIX, S. 559 ff.

6. Th. Engelmann, Über den faserigen Bau der contractilen Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der glatten und doppelt schräggestreiften Muskelfasern. Pflüger's Arch., Bd. XXV, S. 551.

7. Vosseler, Untersuchungen über glatte und unvollkommen quergestreifte Muskeln der Arthropoden. Tübingen, 1891.

8. G. R. Wagener, Über die Muskelfaser der Evertebraten. Arch. von Reichert und Du Bois-Reymond, 1863, S. 211.

9. Fol, Sur la structure microscopique des muscles des mollusques. Compt. rend., T. 106, p. 306.

## Erklärung der Abbildungen.

Sämmtliche Figuren, mit Ausnahme von Taf. I, 23 und Taf. II, 8, 9, 15, stammen vom Schliessmuskel von Lamellibranchiaten her und sind mit Verwendung von Zeiss'schen Systemen gezeichnet. Nur bei Taf. I, Fig. 11 wurde eine Reichert'sche Öl-Immersion $1/_{20}$ verwendet. Mit Ausnahme der auf Taf. I, Fig. 2, 3 und 23 gezeichneten, die in Canadabalsam lagen, waren sämmtliche Präparate in einer Mischung von Glycerin und Wasser zu gleichen Theilen eingeschlossen.

A. bedeutet Fixation in absolutem, $A^1/_3$ in Drittelalkohol, F in osmiumreicherer Flemming'scher Lösung, FC in der osmiumärmeren Cori'schen Modification derselben, P in Kleinenberg'scher Pikrinschwefelsäure, H Färbung in Grenacher'schem oder Böhmer'schem Hämatoxylin. Die Ziffern und Buchstaben am Ende jeder Figurenerklärung zeigen die verwendeten Systeme an, wobei Ap. »Apochromat« bedeutet.

### Tafel I.

1—4. *Lima inflata*, gedehnt. $A^1/_3$. H. 1—3: Ap. 6; 2 *mm*; 4: 2; 1/12.
5. *Lima inflata*, verkürzt. A. H. Ap. 6; 2 *mm*.
6. *Lima squamosa*, verkürzt. FC. H. Ap. 4; 2 *mm*.
7. *Pecten Jacobaeus*, gedehnt. FC. H. Ap. 4; 2 *mm*.
8. *Pecten varius*, verkürzt. FC. H. Ap. 4; 2 *mm*.
9. *Lima squamosa*, verkürzt. FE. H. Ap. 4; 2 *mm*.
10. *Pecten Jacobaeus*, gedehnt. FC H. Ap. 4; 2 *mm*.
11. *Venus verrucosa*, verkürzt. P. H. Reichert, 2; $1/_{20}$ Öl-Imm.
12. *Anodonta*, verkürzt. $A^1/_3$. H. Ap. 6; 2 *mm*.
13. *Anodonta*, gedehnt. $A^1/_3$. H. Ap. 6; 2 *mm*.
14. *Anodonta*, verkürzt. $A^1/_3$. H. 6: 2 *mm*.
15. *Venus verrucosa*, verkürzt. P. H. 6; 2 *mm*.
16. *Lima squamosa*, verkürzt. FC. H. Ap. 4; 2 *mm*.
17. *Arca*, verkürzt. P. H. Ap. 4; 2 *mm*.
18. *Anodonta*, gedehnt. F. 2; 1/12.
19. *Lima inflata*, gedehnt. $A^1/_3$. Ap. 4; 2 *mm*.
20. Dasselbe. Anwendung des Löwit'schen Goldverfahrens auf das in 50 bis 90% Alkohol nachgehärtete Object. Ap. 4; 2 *mm*.
21. *Anodonta*, gedehnt. F. H. 2; 1/12.
22. *Venus verrucosa*, verkürzt. P. H. Ap. 6; 2 *mm*.
23. *Eledone*, Buccalmasse. FC. H. 2; 1/12. *a)* bei oberflächlicher, *b)* bei mittlerer, *c)* bei tiefer Einstellung gezeichnet.

### Tafel II.

1. *Lima inflata*, gedehnt. FC. Ap. 4; 2 *mm*.
2. *Anodonta*, gedehnt. F. 2; 1/12.
3. *Lima inflata*, verkürzt. FC. Ap. 4; 2 *mm*.
4. Dasselbe. A $^1/_3$. 2; 1/12.
5. Dasselbe. F. Ap. 6; 2 *mm*.
6. Dasselbe, verkürzt. A $^1/_3$. 2; 1/12.
7. *Arca*, verkürzt. A. 2; 1/12.

8, 9. *Eledone*, Buccalmasse. FC. Ap. 4; 2 *mm*.

10—13. *Lima inflata*, verkürzt. FC. 10: 2; 1/12, 11—13: Ap. 4, 2 *mm*.

14. Dasselbe. A $^1/_3$. Ap. 4; 2 *mm*.
15. *Eledone*, Buccalmasse. FC. Ap. 4; 2 *mm*.
16. *Lima inflata*, verkürzt. P. 2; 1/12.

Ph. Knoll.

18

19.

20

Knoll. Doppelt schräggestreifte Muskelfasern.

3

2

3

10




# Zur Anatomie der Nebenniere

von

**Meinhard Pfaundler,**
*stud. med.*

Aus dem anatomischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Mit 2 Tafeln.)

Das Ergebniss der vielen und eingehenden, von verschiedenen Forschern vorgenommenen Untersuchungen über den Bau der Säugernebennieren ist keineswegs derartig, dass man sagen könnte, die Kenntniss von der Anatomie dieser Organe sei zu einem befriedigenden Abschlusse gebracht.

Bei Durchsicht der Literatur findet man widersprechende Angaben und noch viele der Lösung harrende Fragen. Besonders auffallend erscheint es, dass die Beschreibungen der Nebennierenstructur für manche sonst nahe verwandte Säugerarten sehr beträchtliche Abweichungen bieten, so dass man zur Meinung gelangen muss, es liege dem Bau der Nebennieren kein einheitliches, allgemeines Gesetz zu Grunde. Alexander Dostoiewsky[1] äussert geradezu, dass die Rindensubstanz der Nebenniere durchaus nicht bei allen Thieren denselben Bau besitze, wesshalb auch die Darstellung der Structurverhältnisse nicht »in einem Rahmen« geschehen könne.

Die vorliegende Abhandlung versucht es, zu unseren Kenntnissen über die descriptive Anatomie der Nebennieren einiger Säuger einen kleinen Beitrag zu liefern; es sei gleich

[1] Alexander Dostoiewsky, Materiale zur mikroskopischen Anatomie der Nebennieren. Dissertation, Petersburg 1884.

im Vorhinein die Bemerkung gestattet, dass sich dieselbe in einem eng begrenzten Felde bewegt, und daher manche während der Untersuchung sich aufdrängende Fragen, deren Studium entwicklungsgeschichtliche und weit ausgedehnte vergleichend-anatomische Untersuchung erfordert hätte, nicht eingehender berücksichtigt wurden.

Am meisten machte die Erforschung des Baues der Rindensubstanz zu schaffen, da diese im Anfange der Untersuchung bei verschiedenen Säugern in der That wesentlich abweichende Befunde ergab; erst im weiteren Verlaufe zeigte sich, dass die richtige Erkenntniss des Rindenbaues in hohem Grade von der Behandlung der Objecte und insbesondere von der Orientirung der Schnitte abhängig sei. Nicht entsprechend behandelte und in schlechter Orientirung geschnittene Objecte können leicht zu irrthümlichen Anschauungen Veranlassung geben und darin ist vielfach die Ursache der sich wiedersprechenden Literaturangaben zu finden. In dieser Hinsicht sei erwähnt, dass sich z. B. die auffallend differenten Beobachtungen der Autoren über das Fehlen oder Vorhandensein und über die Breitenverhältnisse gewisser Rindenzonen nur durch Befunde an mannigfach schräg geführten Schnitten erklären lassen.

Es scheint nicht nothwendig, der Arbeit eine ausführliche Literaturübersicht vorauszuschicken, da frühere Forscher, namentlich Räuber,[1] Dostoiewsky[2] und in jüngster Zeit Alexander[3] eine solche in erschöpfender Weise geboten haben.

Zur Untersuchung wurden herangezogen die Nebennieren des Menschen und der folgenden Säuger: Affe; Katze, Hund; Maulwurf, Igel; Fledermaus; Maus, Ratte, Meerschweinchen, Kaninchen; Rind, Ziege; Pferd und Schwein.

---

[1] Hugo Räuber, Zur feineren Structur der Nebennieren. Inaugural-Dissertation. Berlin, 1881.

[2] Alex. Dostoiewsky, Ein Beitrag zur mikroskopischen Anatomie der Nebennieren bei Säugethieren. 1886. Arch. f. mikr. Anat. Bd. 37, S. 272.

[3] Carl Alexander, Untersuchungen über die Nebenniere und ihre Beziehungen zum Nervensystem. Ziegler's Beitr. d. path. Anat. u. allg. Path. Band XI, Heft 1, 1891. S. 145—197.

Die Organe stammten von Thieren verschiedenen Alters und Geschlechtes; sie wurden lebenswarm entnommen, unter möglichster Schonung in Stücke zerlegt und der weiteren Behandlung zugeführt.

Da ich beobachtet hatte, dass verschiedene Fixirungs- und Färbungsreagentien sehr verschieden auf die Elemente der Nebenniere einwirken, versuchte ich bei allen Thieren möglichst viele Methoden der Behandlung.

Zur Fixirung und Färbung dienten:

Absoluter Alkohol, der sich als sehr brauchbar erwies; Essigsäure-Sublimat, Chromsäure 1%, Kaliumbichromat 5%, Erlyki'sche und Müller'sche Flüssigkeit (im Brütofen 8—10 Tage), Pikrinschwefelsäure nach Kleinenberg, $^1/_3$% Platinchlorid, Flemming'sche, Hermann'sche Flüssigkeit, Osmiumsäure 1% und Sublimat-Pikrinsäure nach Rabl. Ferner wurde die durch Ramon y Cajal modificirte Golgi'sche Osmiumsilbermethode verwendet.

Zur Färbung dienten: Alauncarmin, Pikrocarmin, Alauncochenille, Boraxcarmin, die Hämatoxylinlösungen von Böhmer, Kleinenberg, Ehrlich, Friedländer, ferner Saffranin und andere Anilinfarben, sowie verschiedene Vergoldungsmethoden.

Die gehärteten Objecte wurden mit Toluol und Paraffin behandelt und meist in Schnittserien zerlegt. Zur Isolirung der Gewebselemente eignete sich Drittelalkohol und 10% Kochsalzlösung.

Injectionen wurden mittelst Dr. Grübler's Leiminjectionsmasse oder dessen wasserlöslichen Berlinerblau vorgenommen. Es empfiehlt sich venös — bei kleinen Thieren durch das rechte Herz in die Vena cava inf., bei grösseren durch die Vena suprarenalis oder eine Vena phrenica — und zwar bei unterbundenen Leber- und Nierengefässen einzuspritzen. Arterielle Injectionen ergaben nie ein völlig befriedigendes Resultat; überhaupt bieten die Ausspritzungen der Nebennierengefässe ziemliche Schwierigkeiten.

Der Bau der Nebennierenrinde ist durchaus radiär und dies macht es erklärlich, dass eine richtige Auffassung und körperliche Anschauung ihrer Structurverhältnisse am sichersten

durch die Combination der Bilder von streng radiären und darauf senkrecht geführten, oberflächen-parallelen Schnitten erreicht werden könne. Schräge Schnitte werden nur dann verstanden und richtig gedeutet, wenn Beobachtung der in der angegebenen Weise genau orientirten Schnitte vorausgegangen ist.

Am klarsten unter allen untersuchten Säugethieren stellt sich die Structur der Nebenniere beim Pferde dar, deren Studium aus diesem Grunde bereits durch v. Brunn[1] empfohlen wurde. Ich lege meiner Beschreibung die der Pferdenebenniere zu Grunde und werde an geeigneter Stelle Beobachtungen über die gleichen Organe anderer Thiere anführen.

Anlangend die makroskopischen Verhältnisse der Pferdenebenniere, so ergab sich zunächst als auffallender Befund eine Asymmetrie der rechten und linken Nebenniere, welche in allen acht untersuchten Fällen (an 6 männlichen und 2 weiblichen gesunden Pferden im Alter von 8—20 Jahren) beobachtet wurde.

Die rechte Nebenniere ist flach und oval mit Durchmessern von $2^1/_2$, 4 und 6 *cm*; die linke lang gestreckt, walzenförmig, am unteren Ende medialwärts hakig umgebogen, 8 *cm* lang, je 2 *cm* breit und dick. Der Querschnitt zeigt die starke bindegewebige Kapsel, die dunkle Rindenzone um das helle Mark. An die innere Oberfläche der Kapsel grenzt der äussere Theil der Rindensubstanz als schmaler, braunrother Saum; ihm folgt eine breite innere Zone, welche im peripheren Theil gelbrosa, gegen innen allmälig dunkler und endlich graubraun gefärbt ist und sich mittelst eines hellgelben Streifens scharf gegen das Mark absetzt. Feinere und stärkere radiäre Bindgewebsbalken durchziehen, von der Kapsel ausgehend, die Rinde und bedingen deren radiären Bruch. Die derbe, ziemlich widerstandsfähige Rindensubstanz umgibt das gleichmässig weisslichgrau gefärbte Mark, welches von weicher, breiiger Consistenz ist.

---

[1] A. v. Brunn, Ein Beitrag zur Kenntniss des feineren Baues und der Entwicklungsgeschichte der Nebennieren. Arch. f. mikr. Anat. 1872. VIII. Bd., S. 620.

Die Rindenmarkgrenze ist am frischen Organe sehr scharf erkenntlich, stellenweise nach innen oder aussen buchtig erweitert; das Massenverhältniss von Rinde und Mark wechselt zwischen weiten Grenzen und ist im Durchschnitte etwa 4 : 1.

Die makroskopische Anatomie der Organe anderer Thiere betreffend, wäre den Literaturangaben beizufügen, dass bei Hunden und Katzen die Nebenniere meist beiderseits in zwei Lappen getheilt ist, welche sich nur durch eine schmale, marklose Brücke miteinander verbinden und sich eng an die zwischenliegende Vene anschliessen.

Beim Affen, bei der Ziege, beim Meerschweinchen und Igel ist die Nebenniere oval bis nierenförmig; bei der Ratte, Maus, Kaninchen und Fledermaus besitzt sie ungefähr die Gestalt einer dreiseitigen Pyramide, deren Basis der Niere aufliegt.

Bei allen Thieren steht die rechte Nebenniere topographisch in unmittelbarer Beziehung zur Vena cava inf. und liegt meist ganz von der Leber bedeckt. Bei den Nagern und anderen ist die Nebenniere beiderseits von einem eigenthümlichen fettähnlichen Gewebe umschlossen. Die Farbe der durch die Kapsel schimmernden Rindensubstanz ist beim Ochsen, Schweine und der Ziege braunroth, bei allen anderen Thieren weiss bis gelb.

## A. Bau der Rinde.

### I. Die Anordnung des Bindegewebes und der »Rindenstränge«.

Die Rindensubstanz besteht bei allen untersuchten Thieren aus Fortsätzen der sie einhüllenden bindegewebigen Kapsel, aus Blut- und Lymphgefässen, Nerven und specifischen zelligen Elementen: den Rindenzellen.

Alle erwähnten Theile zeigen eine durchaus radiäre Anordnung; und zwar die Rindenzellen, insoferne sie zu radiären Zellreihen (»Rindensträngen«, »Zellsäulen«, »Rindencylindern«) zusammentreten, die Bindewebsbalken, Gefässe und Nerven, indem sie von der Kapsel direct gegen die Rindenmarkgrenze verlaufen.

Nicht bei allen Thieren tritt der strahlige Bau der Rinde so deutlich hervor, wie etwa beim Pferde, beim Hunde und Kaninchen; er ist kaum erkenntlich beim Schweine und der Ziege. Es hängt dies mit der mehr oder minder mächtigen Entwicklung der von der Kapsel abgehenden Bindegewebsbalken zusammen. Je stärker und zahlreicher diese sind und je mehr sie in die Tiefe dringen, umso klarer tritt die radiäre Anordnung der Rindenstränge zu Tage und umso deutlicher wird ihre Individualisirung.

1. Kapsel und deren Fortsätze in die Rinde. Die bindegewebige Kapsel stellt beim Pferde eine 80—120 μ starke Membran dar, welche in den äusseren Schichten fast durchwegs aus dicht verfilzten, elastischen Fasern, in den inneren Schichten aus fibrillärem Bindegewebe mit stäbchenförmigen bis ovalen oder runden Kernen und spärlichen elastischen, selten contractilen Elementen besteht.

Die Kapsel (Taf. I, Fig. 1, *k*) entsendet starke, lamellenartige Dissepimente centralwärts, welche am radiären Schnitte als breite, in Abständen von etwa 160 μ entspringende Fortsätze (*lm*) erscheinen. Die Lamellen lassen sich bis ungefähr $^4/_5$ der gesammten Rindenbreite verfolgen, lösen sich hier in feine, radiäre Fasern auf, die sich mitunter noch bis an die Markgrenze hinziehen.

Das Gewebe der Lamellen besteht aus bindegewebigen, elastischen Fasern und spärlichen Muskelzellen.

In den Lamellen verläuft ein Theil der Rindengefässe; es sind dies feine Arterien, welche durch die Kapsel eingetreten sind, längs ihres ganzen Verlaufes nach allen Seiten kurze Äste abgeben und sich noch vor der Rindenmarkgrenze verlieren.

Auf dem Tangentialschnitt erscheinen die Lamellen zu einem Netze verbunden, wie es Kölliker's[1] Zeichnung (Fig. 374) und Fig. 2, *lm* auf Taf. I, zeigen, aus welch' letzterer auch ersichtlich ist, dass die Kapselfortsätze keine cylindrischen, baumartig sich verzweigenden und den Gefässwandungen

---

[1] A. v. Kölliker, Handbuch der Gewebelehre des Menschen. Fünfte Auflage, 1867, S. 514 ff.

adventitiell aufgelagerten Bindegewebszüge sind, wie dies neuere Autoren annahmen, sondern in der That breite, zusammenhängende, die Rindenstränge umschliessende Scheiden darstellen.

Neben diesen Lamellen finden sich beim Pferde, Hunde und anderen Säugern noch makroskopisch sichtbare, ungemein mächtig entwickelte Balken vor, welche die ganze Rinde durchsetzen und starke Gefässe in das Mark eintreten lassen. Diese Balken sind weniger zahlreich und entsenden gleich der Kapsel nach allen Seiten hin Lamellen vom oben beschriebenen Bau, welche in diesem Falle als secundäre Äste aufzufassen sind.

Diese mächtigen Balken sind nichts anderes, als Einziehungen der bindegewebigen Kapsel in das Rindeninnere, die durch den Eintritt starker Arterien ins Mark bedingt werden.

Relativ fast ebenso stark wie beim Pferde sind die Bindegewebslamellen und die Balken beim Hunde und Kaninchen entwickelt; viel schwächer sind sie beim Affen, der Fledermaus, Katze, Maus, Ratte, Meerschweinchen, Ziege, Rind, sehr zart beim Schweine und bei allen jungen Thieren. Beim Kaninchen herrschen die elastischen Fasern in den Lamellen so stark vor, dass diese meist einen welligen Verlauf nehmen, welches Verhalten charakteristisch ist.

Von grossem Werthe für die Darstellung des bindegewebigen Rindenstromas sind die Fixirungsmethoden mit Osmiumsäure.

2. Rindenstränge. Durch die radiär gestellten Fächer, welche die Fortsätze der Kapsel erzeugen, ist die radiäre Anordnung der Rindenzellen bedingt. Die Verhältnisse an den Rindensträngen, namentlich deren Beziehungen zu den lamellenartigen Fortsätzen erscheinen ziemlich verwickelt und, so viel über dieselben schon angegeben wurde, gelangt man doch zu keiner richtigen Vorstellung vom Sachverhalte beim Vergleiche der verschiedenen Beschreibungen. Von der weitaus grössten Bedeutung sind in dieser Hinsicht die folgenden Mittheilungen Kölliker's:[1] »Auf senkrechten Schnitten erkennt man zierliche strangförmige Bildungen, welche in den äusseren Theilen

[1] L. c. S. 516.

der Rinde aus lang gestreckten, schmalen, quergelagerten Zellen bestehen, die aufs täuschendste gewissen Cylinderepithelialzellen gleichen, weiter nach innen kürzere, mehr rundliche und rundlich-eckige Zellen zeigen. Von diesen Cylindern hängen in der Regel je zwei an der Oberfläche bogenförmig zusammen und zwischen denselben liegt eine an Blutgefässen reiche, faserige Bindesubstanz mit Bindegewebskörperchen, die zum Theile in der Gestalt von Scheidewänden zwischen den Rindensträngen erscheint und von der äusseren Hülle aus zwischen dieselben sich erstreckt, zum Theile zwischen je zwei verschmolzenen Rindencylindern ihre Lage hat. Genauere Aufschlüsse über diese Bildungen gewähren erst Flächenschnitte der Rinde, welche zeigen, dass die vermeintlichen Rindencylinder selten wirklich solche sind, sondern meist bandartige, oft der Fläche nach gewundene Stränge darstellen, ja selbst als geschlossene Ringe erscheinen, so dass sie schlauchförmigen Drüsen gleichen. Es gehören somit häufig zwei scheinbar selbständige Cylinder des Längsschnitts zusammen, und sind die bogenförmigen Anastomosen derselben, die auch Henle erwähnt und als solche deutet, nicht wirklich solche, sondern nur die Enden eines und desselben bandartigen Rindenstranges, der hier canalartig geschlossen zu denken ist, während er weiter einwärts in einen erst fast geschlossenen, und dann nach und nach sich öffnenden Halbcanal umwandelt. Weiter nach innen, wo die Rindenstränge kleinere Zellen enthalten, beginnen dieselben alle, auch die, welche vorher nicht schon rinnenförmig ausgehöhlt waren, verschiedentlich in der Fläche sich zu krümmen und ergeben Flächenschnitte dieser Gegend mannigfach gewundene und in einander greifende Zellenstränge (die Querschnitte der Rindenstränge), während auf senkrechten Schnitten scheinbar schmale parallele Cylinder zum Vorschein kommen. Hier beginnen dann auch, wie es scheint, die einzelnen Rindenstränge untereinander zusammenzuhängen und schliesslich ein Netz zu bilden, dessen Lücken von den Blutgefässen eingenommen sind.«

In der ganzen Nebennieren-Literatur von 1867 an finden sich nur an zwei Stellen Angaben, welche je einen Theil dieser wichtigen Beobachtungen Kölliker's bestätigen.

v. Brunn[1] betont, dass sich die Zellen der äusseren Rindenschichte (Kölliker's »langgestreckte, quergelagerte«) allmälig und innerhalb der Zellstränge in die Zellen der mittleren Rindenschichte verwandeln; er leitet aus diesem Verhalten die gleiche, gemeinsame Herkunft beider Zellformen ab.

Creighton[2] bestätigt einige andere Angaben Kölliker's, nämlich die, welche den Querschnitt der Stränge betreffen, schliesst sich aber der Ansicht dieses Autors von dem Zustandekommen der bogenförmigen Anastomosen nicht an, und stellt den directen Übergang der Cylinderzellen in die inneren Rindenzellen und die Fortsetzung der Stränge in die innere Rindenschichte ausdrücklich in Abrede. Über v. Brunn's diesbezügliche, oben erwähnte und ganz richtig gedeutete Beobachtung spricht er sich folgendermassen aus: »The attempt of v. Brunn to show that these structures are really continuous at their lover ends with the tissue internal to them, and that there is essentially nothing to separate the one kind of structure from the other, can only be regarded as an effort of perverse ingenuity setting aside the common sense view of the case.«

An keiner Stelle gehen die genannten Autoren näher auf Kölliker's Untersuchungen ein und andere neue Arbeiten lassen dieselben ganz unberücksichtigt: es scheint demnach angezeigt auf sie zurückzukommen und die vorliegenden Befunde mit denen Kölliker's zu vergleichen.

Was zunächst den Radiärschnitt betrifft (Taf. I, Fig. 1), so zeigen sich hier die Räume zwischen den Lamellen als arkadenartige Fächer, in welchen die Rindenstränge (Taf. I, Fig. 1 *p*) enthalten sind. In der Mehrzahl der Fälle liegen je zwei Stränge in einem Fache; sie schliessen sich dann einerseits dicht an das Gewebe der Kapselfortsätze an, anderseits begrenzen sie einen centralen Spalt (Taf. I, Fig. 1 *g*), um dessen peripheres, kolbenartig erweitertes Ende sie unter Bildung eines äusseren Bogens (Taf. I, Fig. *abg*) ineinander übergehen. In anderen Fächern liegt keine solche »Rindenschleife«,

[1] L. c. S. 623.

[2] C. Creighton, A theory of the homology of the suprarenals, based on Observations. Journal of Anat. and Phys. Vol. XIII.

sondern ein einfacher Strang, der in gestrecktem Verlaufe die Kapsel erreicht und den Raum zwischen den Fortsätzen ganz erfüllt.

Man kann sich in diesem Falle leicht vorstellen, dass auch dieser Strang einer Rindenschleife angehört, deren Beugungsebene jedoch zur Schnittebene senkrecht stand und deren zweite Hälfte dementsprechend in den nächst höheren oder tieferen Schnitten enthalten sei, worauf mitunter auch das Aussehen des Stranges an der Kapsel hinweist.

Diese Vermuthung liess sich manchmal an Serien bestätigen; anderemale aber zeigte sich, dass der Strang sich nicht weiter fortsetzte, dass also in der That manche Fächer keine Rindenschleifen, sondern einfache Rindenstränge (einfache Zellsäulen) enthalten.

Sowohl die beiden Schenkel der Rindenschleifen, als die einfachen Stränge, die in gleicher Weise aus cylindrischen, aneinander gereihten Zellen bestehen, gehen, ohne von ihrer Richtungslinie gegen das Mark abzuweichen, in einer bestimmten Entfernung von der inneren Kapseloberfläche in etwas schmälere Säulen aus kubischen (»rundlich-eckigen« Kölliker) Zellen über; diese dringen, dicht an die Kapselfortsätze sich haltend, in radiärem Verlaufe tief in das Rindeninnere ein.

Es ist sehr schwer, die Säulen hier weiter zu verfolgen, doch gelingt dies an manchen günstigen Stellen und es zeigt sich dann: In der Mehrzahl der Fälle gehen die beiden, einem gemeinsamen Bindegewebszuge anliegenden, also aus benachbarten Fächern stammenden Zellstränge um das centrale Ende des Balkens in einem nach aussen concaven Bogen (innerer Bogen) ineinander über (Taf. I, Fig. 1 *ibg*); niemals konnte beobachtet werden, dass die beiden aus demselben Fache stammenden Stränge in irgendwelche Beziehungen treten, vielmehr setzt sich der zwischen ihnen befindliche, oben erwähnte Spalt noch (Taf. I, Fig. 1 *g*) weiter fort und zieht — beide Stränge trennend — bis an die Rindenmarkgrenze.

Dieser Spalt ist nichts anderes, als ein Gefäss, dessen Wandung aus einer kernreichen Intima besteht, und welches von der concaven Seite der Strangbeuge an die ganze Rinde

durchzieht, um mit den Bluträumen im Mark zu communiciren.

Manchmal lagern sich um die Wandung dieser Gefässe zarte Bindegewebszüge, wodurch sie sich dann in ihrem Bau wenig von den in den Lamellen laufenden Gefässen unterscheiden. Kölliker[1] fasst beide Arten von Geweben als »gefässreiche, faserige Bindesubstanz« zusammen.

Wie Arnold[2] erwiesen hat, sind die »Rindenschläuche« der älteren Autoren[3] nichts anderes als jene Zellsäulen und die »Membrana propria« derselben ist die Wandung des eben erwähnten Gefässes.

Von den Bindegewebszügen der Kapsellamellen ziehen seitliche Äste gegen das centrale Gefäss, und zwar finden sich diese im Bereiche der cylindrischen Zellen in Form senkrecht abzweigender, den Strang leicht gewölbt überbrückender Fasern, im Bereiche der »rundlich-eckigen« Zellen als stärkere Faserzüge (Taf. I, Fig. 1 *b*), die sich in kurzem, schief nach innen gerichteten Verlaufe noch weiter verästeln. Die letzteren schienen auch Gefässästchen zu enthalten; sie senden ihre feinsten Ausläufer um die Zellen und bilden dadurch die durch v. Brunn[4] erwähnten »korbartigen« Umhüllungen derselben.

---

[1] L. c. S. 516.

[2] J. Arnold, Ein Beitrag zu der feineren Structur und dem Chemismus der Nebennieren. Virchow's Arch. f. path. Anat. u. Phys. Band 35. 1866.

[3] Al. Ecker, Der feinere Bau der Nebennieren. Braunschweig 1846. — Grandry, Mémoire sur la structure de la capsule surrenale etc. Robins, Journal de l'Anat. et de la Phys. 1867. — Frey, Suprarenal capsules. Cyclopaed. Vol. 4, pag. 827. — Gerlach. Gewebelehre, 2. Aufl. S. 258. — Hassel, Mikroskopische Anatomie, 1849. 11. und 12. L S. 370. — Luschka, Anatomie d. Menschen, Bauch. S. 372. — Henle, Zeitschrift f. rat. Med. Bd. XXIV. H. 1 u. Handbuch der system. Anat. d. Menschen. 1866. II. Bd. S. 561. ff.

[4] L. c. S. 620. Die gleiche Beobachtung machten G. Jösten. Der feinere Bau der Nebenniere. Arch. f. Heilkunde. Heft 2. Räuber, (S. 16) und Arnold. L. c. 1864. S. 97 ff. — Mörs, Über den feineren Bau d. Nebenniere. Virch. Arch. Bd. XXIX. S. 357; im Gegensatze zu Leydig, Lehrbuch der Histologie, Frankfurt, 1857. und Werner, De capsul. suprarenal. Diss. Dorpat 1857, welche grössere Rindenzellcomplexe in gemeinsamen Bindegewebsmaschen angaben.



Das bindegewebige Stroma ist in dem äusseren Theile der inneren Rindenschichte stärker entwickelt, als weiter centralwärts.

Wenn man den inneren Bogen (Taf. I, Fig. 1 *ibg*) ins Auge fasst, so zeigt sich häufig, dass sich dieser mittelst einer schmalen Zellsäule fortsetzt, die — von seiner convexen Seite entspringend — in gewundenem Verlaufe gegen das Mark zieht (Taf. I, Fig. 1 *f*). Diese Endstücke der Rindenstränge pflegen miteinander zu anastomosiren (Taf. I, Fig. 1 *an*), sich zu theilen, oder zu verschmelzen und können auf diese Weise das Netz bilden, welches von den meisten Autoren[1] angegeben wurde, und in Taf. I, Fig. 3, Querschnitt durch den inneren Rindenantheil (nahe dem Marke), dargestellt ist.

In manchen Fällen theilen oder vereinen sich auch die Rindenstränge in den peripheren Abschnitten in mannigfacher Art, namentlich an der Übergangszone der cylindrischen Zellen (Fig. 1 *c*) in die rundlich-eckigen (Fig. 1 *p*), sowie weiter centralwärts (Taf. I, Fig. 1 *f*).

An einem oberflächen-parallelen Schnitt durch den äussersten Rindenantheil unmittelbar unter der Kapsel (Taf. I, Fig. 2) bilden die querdurchschnittenen Rindenstränge meist ringförmige Complexe (Fig. 2 *A*), welche das dünnwandige centrale Gefäss (Taf. I, Fig. 2 *g*) umschliessen. Die Hauptaxen der Cylinderzellen stehen im Ringe radiär. Häufig ist auch (wie auf Taf. I, Fig. 2 *B* zu ersehen) der Ring an einer Stelle durchbrochen. Selten finden sich massive Strangquerschnitte (Taf. I, Fig. 2 *C*).

Die ring- und die halbringförmigen Querschnitte gehören solchen Strangformen an, die sich am radiären Schnitte als Strangpaare mit bogenförmigen Anastomosen (Rindenschleifen) darstellten; die massiven Querschnitte entsprechen den erwähnten soliden Säulen.

Man gewinnt hieraus eine körperliche Vorstellung.

In den jetzt körperlich gedachten, durch breite Lamellen gebildeten Fächern, die einerseits durch die Kapsel verschlossen

[1] M. Gottschau, Structur und embryonale Entwicklung der Nebennieren bei Säugethieren. Arch. f. Anat. und Entwicklungsgeschichte 1883. S. 412. ff. — v. Brunn, Kölliker l. c.

sind, anderseits gegen das Mark sich öffnen, liegen folgende, durch Rindenzellen aufgebaute Formen:

1. An der Kapsel kuppenförmig geschlossene Hohlcylinder (Taf. I, Fig. 1 *abg*, Fig 2 *D*).

2. durch Halbkuppen abgegrenzte Rinnen (Taf. I, Fig 2 B) und

3. massive, bandartige Stränge (Fig. 2 *C*)

Im Lumen des Hohlcylinders und der Rinne verläuft jedesmal das erwähnte dünnwandige Gefäss.

Am Radiärschnitte ist zu ersehen, dass der einem Kapselfortsatz anliegende Zellstrang (Taf. I, Fig. 1 α) nicht nur mittelst eines äusseren Bogens (Taf. I, Fig. 1 abgebildet) an der inneren Kapseloberfläche mit dem anderen Zellstrang desselben Faches in Verbindung tritt, sondern auch am centralen Ende des Kapselfortsatzes mittelst eines inneren Bogens (Taf. I, Fig. 1 abgebildet) mit dem benachbarten Zellstrang (Taf. I, Fig. 1) des angrenzenden Faches zusammenhängt. In Erwägung dessen, drängt sich der Gedanke auf, dass die ganze Anordnung des Rindenbaues auf eine ursprünglich mit einer einfachen Zellage bekleideten, zu vielen verschiedengestalteten Falten centralwärts eingezogenen bindegewebigen Kapsel zurückzuführen sei.

Die gefässhaltigen Lamellen würden den beiden verwachsenen Blättern der eingezogenen Kapsel entsprechen; die in Kapselfächern gelegenen einfachen Zellstränge wären als solide, die Einfaltung vertretende Wucherungen der Zellage anzusehen.

Eine Sicherstellung der Annahme, dass die Rinde der Nebenniere durch einen Einfaltungsvorgang entstanden sei, ist freilich nur durch entwicklungsgeschichtliche Untersuchung zu gewinnen, doch können einige Befunde angeführt werden, welche für die Richtigkeit derselben zu sprechen scheinen.

An einem radiären Schnitt durch die Nebennierenrinde eines wenige Tage alten Hundes (Taf. I, Fig. 4) findet man das Bindegewebe sehr schwach entwickelt; die Lamellen erscheinen als kurze zapfenartige Fortsätze. Die äussersten cylindrischen Rindenzellen (Fig. 4 *c*) bilden eine epithelartige Lage an der Kapsel, welche durch die Fortsätze derselben leicht eingestülpt



wird. Es entstehen dadurch an der Kapsel nach innen, an der Spitze der Bälkchen nach aussen concave Bögen, die den Bogenformen beim Pferde offenbar entsprechen, aber den Charakter der Einstülpung noch deutlich an sich tragen.

Ferner wurden auch beim erwachsenen Thier (namentlich beim Hunde, Kaninchen und der Fledermaus) gar nicht selten gewisse Abweichungen von dem normalen Verhalten beobachtet, die für diese Frage von Bedeutung sind. Taf. I, Fig. 5, zeigt kurze Kapselfortsätze vom erwachsenen Hunde, an welchen der bogenförmige Übergang im centralen Theile noch im Bereiche der Cylinderzellen, nicht, wie dies Regel ist, im Bereiche der »rundlich-eckigen« Zellen stattfindet. In diesem Falle erinnert das Bild des Längsschnittes einerseits auffallend an die Beobachtung beim neugeborenen Thiere, anderseits an die Darstellung der beim Pferde obwaltenden Verhältnisse.

Endlich wäre für diese Anschauung von der Bildung der Rinde auf die Angabe der Autoren zu verweisen, dass sich an der Aussenseite der Kapsel bei neugeborenen und erwachsenen Thieren eine feine Kerbung bemerklich macht, wie ich sie ebenfalls beobachtete (Hund).

Der geschilderte Grundzug des Baues der Pferdenebennierenrinde konnte auch bei anderen Thieren, nämlich beim Hunde, bei der Fledermaus (Taf. II, Fig. 6), der Katze, dem Igel, Maulwurf, der Maus und dem Kaninchen, (also Vertretern der meisten Säugethierclassen) deutlich wiedererkannt werden. Weniger gut gelang dies beim Affen, der Ratte, dem Meerschweinchen, der Ziege und dem Rinde, sowie bei der menschlichen Nebenniere. Die Ursache der leichteren oder schwierigeren Erkenntnis des Rindenbaues bei verschiedenen Thieren, ist hauptsächlich die verschiedene Entwicklung der Bindegewebsbalken und die wechselnde Form der Rindenstrangzellen.

Beim Pferde sind die Balken ungemein zahlreich und mächtig, und ist die Form der äusseren Rindenzellen insoferne günstig, als man aus der Lage der nach den drei Dimensionen so ungleich ausgedehnten Elemente auf die Orientirung des Stranges schliessen kann.

## II. Die Zellen der Rinde.

### 1. Pferd und Hund.

Der Form nach lassen sich beim Pferde und Hunde die Zellen der Rindencylinder in zwei Gruppen bringen: in »cylindrische« und »rundlich-eckige« (Kölliker).

Die »cylindrischen« Zellen bauen die früher als äussere Bögen (Taf. I, Fig. 1 *abg*) bezeichneten Theile der Rindenstränge, somit den äusseren Rindenantheil auf, während die rundlich-eckigen Elemente von diesen äusseren Bogenstücken an bis zum Mark reichen (Taf. I, Fig. 1 *p*).

Dem entsprechend könnte man die Rindenstränge in zwei Abschnitte trennen, in einen äusseren aus »cylindrischen«, und einen inneren aus »rundlich-eckigen« Zellen bestehenden.

#### *a)* Zellen des äusseren Rindenantheils.

Der äussere Theil der Rindenstränge besteht beim Pferde aus bald cylindrischen, bald kegelförmigen, manchmal an beiden Enden verschmälerten, durch gegenseitigen Druck in ihrer Form beeinflussten, aber stets sehr langgestreckten Zellen, die einen deutlichen Epithelcharakter aufweisen. Um an Schnittpräparaten die Form dieser Zellen bestimmen zu können, bedarf es äusserst feiner Schnitte, die nur eine einfache Zelllage enthalten.

Ein genauer Untersucher, v. Brunn,[1] erklärt die in Rede stehenden Elemente für Spindelzellen: »Wenn man aus dem völlig frischen Organe des Pferdes Schnitte fertigt und aus denselben durch Schütteln mit Kochsalzlösung einen Theil der Zellen entfernt, dann sieht man, dass die Zellen einen spindelförmigen Leib und einen bis zwei lange Ausläufer haben..... Mittelst dieser Ausläufer hängen sie mit dem Bindegewebe der Umgebung zusammen.« v. Brunn gibt an, diese Zellen seien bindegewebiger Natur und nichts anderes als modificirte, den Gefässen zugehörige Adventitia-Zellen.

Obwohl, wie ich glaube, unsere heutigen Kenntnisse von der Entwicklungsgeschichte der Nebenniere gegen diese Annahme v. Brunn's sprechen, mussten dessen Beobachtungen

[1] L. c.

doch mit denen an Isolationspräparaten, die ich nach seiner Methode herstellte, verglichen werden. Die Zellen zeigten cylindrische oder kegelförmige Gestalt (wie sie auch v. Brunn in Fig. 2 abbildet) oder sie waren an beiden Enden etwas verschmälert; niemals aber gewahrte ich einen solchen Bau der Zellen, dass ich sie als Spindelzellen im eigentlichen Sinn des Wortes hätte ansehen können. Wurde auf das Deckgläschen ein leichter Druck ausgeübt, dann floss mehr oder weniger vom Inhalte des Zellleibes aus, der Rest des Protoplasmas sank zusammen und stellte fadenartige Ausläufer der Zelle dar, welche mitunter Spindelzellen vortäuschen konnten.

Dass die intacten cylindrischen Zellen an ihren basalen Enden, mittelst welcher sie sich an die Unterlage anheften, fadenförmige Ausläufer besitzen, ist gewiss, doch ändert dies an ihrem Cylinderzellencharakter nichts, da ja solche Fortsätze den Cylinderzellen überhaupt zukommen.

Die meisten von Brunn abgebildeten Zellen (Fig. 2) sind wohl nicht als Spindelzellen anzusehen und dürften auch nicht ganz unversehrt sein, sondern ihre Fortsätze durch Auslaufen des Zellinhaltes erworben haben. Ich darf nicht unterlassen anzugeben, dass, wenn ich kleine Stückchen der frischen Nebennierenrinde durch 24 Stunden mit $10^0/_0$iger Kochsalzlösung behandelte und dann auf dem mit Kochsalzlösung versehenen Objectträger aufschwemmte, Zellen mit Ausläufern und ausgesprochener Spindelform, wie sie zum Theil v. Brunn abbildet, zum Vorschein kamen. Ein Vergleich dieses Befundes mit dem an frisch untersuchten Stücken lässt mich vermuthen, dass es sich hier um eine Macerationserscheinung handle und die Formveränderung wieder auf den Austritt von Zellinhalt zurückzuführen sei.

Die fraglichen Zellen sind äusserst zarter Natur; der Isolirungsvorgang und die Behandlung mit den verschiedenen Reagentien sind offenbar von bedeutendem Einflusse auf ihre Gestalt. Indem ich nun weder einerseits an den frischen Präparaten (Methode v. Brunn), noch anderseits an den nach zahlreichen Methoden hergestellten Schnitten durch die äusseren Rindenantheile Spindelzellen im eigentlichen Sinn des Wortes beobachten konnte, so möchte ich mich der Meinung derer

anschliessen, welche für diese Schichte der Pferdenebenniere cylindrische Zellen angeben.

Die Messung der Zellen an Schnittpräparaten ergab eine Länge von 40—60 μ, eine Breite von 4—10 μ; für die Kerne eine Länge von 8—12 μ, eine Breite von 5—6 μ.

Das Protoplasma der Cylinderzellen ist feinkörnig; es nimmt bei Carmintinctionen eine ganz hellrosa, bei Hämatoxylinbehandlung eine graue Färbung an; durch Osmiumsäure wird es gelbgrau. Es enthält eine grössere oder geringere Menge von gelben, stark lichtbrechenden Körnchen, welche meist in Gruppen neben dem Kern beisammen liegen, aber auch zerstreut durch die ganze Zelle sowie ausserhalb derselben vorkommen können.

Die Körnchen sind rund, ihr Durchmesser beträgt kaum mehr als 1 μ im Maximum, meistens aber weniger bis herab zu einer unmessbaren Grösse. Bei der frischen Präparation treten sie häufig aus den Zellen und vereinigen sich dann oft zu grösseren Tropfen. Mineralische und organische Säuren greifen sie auch bei Concentration nicht an, ebensowenig andere verwendete Reagentien, wie Alkohol, Äther, Chloroform, Terpentin, Chlorwasser, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w.

In den meisten Tinctionsmitteln verändern sie ihr Aussehen nicht; concentrirte Säurefuchsinlösung schien sie schwach zu färben. Durch Osmiumsäure 1% schwärzen sie sich intensiv, doch erst nach längerer Einwirkung.[1] Sie vertragen eine

[1] Anders als die frischen Körnchen verhalten sich diese in osmirtem Zustande verschiedenen Reagentien gegenüber; es wurden in Osmiumsäure erhärtete Stücke in feine Schnitte zerlegt und diese mit verschiedenen Reagentien behandelt. In Wasserstoffsuperoxyd verschwanden die Körnchen in 15 bis 25 Minuten, in 10% Chromsäure in vier Stunden; in Chlorwasser ebenfalls in kürzerer Zeit. Dagegen blieben sie in Terpentin und terpentinigen Lacken, Toluol und Xylol wenigstens durch mehrere Stunden unverändert. Dadurch unterschied ich sie auch von den bei älteren Thieren, namentlich in der äusseren Rindenschichte, manchmal vorgefundenen Fetttröpfchen, welche sich nach Einwirkung von Osmiumsäure und den eben erwähnten Reagentien sehr bald lösten. Vergl. darüber Dekhuyzen (Centralblatt für Phys. 1889, Nr. 21), Flemming (Zeitschr. f. wissensch. Mikr. u. mikr. Technik VI. Bd., S. 39 und 178) und H. Rabl (Arch. f. mikr. Anat. Bd. 38. Entwicklung und Structur der Nebennieren bei Vögeln, S. 513).



Temperatur von 50—60° C. durch mehrere Stunden, nachdem sie sich an Schnitten von Paraffinstücken ebenso finden, wie in frischen Zellen.

Ihre Zahl ist bei verschiedenen Individuen verschieden: am reichlichsten fand ich sie bei einem schlecht genährt aussehenden 12jährigem Hengst; bei älteren Thieren sind sie im Allgemeinen seltener; bei einem 20jährigen Thiere fand ich nur in einzelnen Zellen Körner.

Der Kern der Cylinderzellen ist sehr scharf contourirt, immer von ovaler Gestalt; er lässt sich mit allen gebräuchlichen Farbstoffen sehr gut imprägniren. Er enthält 1—3 runde Chromatinbrocken (Kernkörperchen?) von etwa 2 μ Durchmesser und ausserdem feine, stark tingirte Körnchen (Kernnetz?). Die Längsaxe des Kernes ist stets mit der Längenrichtung der Zelle parallel; er füllt meist die ganze Breite der Zelle aus und macht häufig Biegungen der Zelle mit. In den Kegelzellen steht er immer basal, in den Cylinderzellen dagegen central;[1] desshalb trifft man auch an Längsschnitten durch die Stränge sehr selten nur eine Kernreihe, meistens deren zwei oder drei.

Frische Präparate und dünne Schnitte lehren, dass die Cylinderzellen nicht dicht aneinander schliessen, sondern einen capillaren Spaltraum umgrenzen, den ich an einem meiner Injectionspräparate durchwegs von der eingespritzten Masse erfüllt sah.

Die Verbindung der Zellen mit dem sie stützenden Gewebe geschieht nach v. Brunn[2] durch die basalen Ausläufer. Dabei kommt aber noch eine Beobachtung in Betracht, die von Räuber[3] an der Pferdenebenniere gemacht wurde, und über welche dieser Autor schreibt: »Während der grösste Theil des die Hohlräume bildenden Bindegewebes (unsere Lamellen) Kerne besitzt und die Gefässe enthält, erkennt man nach dem

---

[1] Vergl. J. Guarnieri et J. Magini. Etudes sur la fine structure des capsules surrénales. Archives Italiennes de Biologie, Tome X, 1888, pag. 380. (Rendiconti della R. Acc. d. L. Vol. IV, 1881, pp. 844—848).

[2] L. c. S. 622, 623.

[3] L. c. S. 15.

Inneren des Lumens zu jedesmal eine kernlose, feingranulirte, etwa 3—4 μ dicke Schicht«, und später: »Man bekommt durch das Schütteln solcher Schnitte (mit Methylmischung behandelt) Bilder, in welchen die Zellen mit ihrem einen Ende frei flottiren, während sie mit dem anderen an der Wand festsitzen. Es gelang nicht, das genaue Verhalten des festsitzenden Fortsatzes nachzuweisen. Derselbe liess sich nicht durch die structurlose Schicht verfolgen, daher konnte eine Verfilzung mit dem Bindegewebe, wie sie v. Brunn angibt, nicht constatirt werden.«

Ich untersuchte zunächst das Verhalten der Zellen und deren Ausläufer an ihren den Kapsellamellen anliegenden Enden und glaube hier — namentlich nach dem Befunde an frischen Zerzupfungspräparaten — die Angaben v. Brunn's bestätigen zu können.

Das andere Ende der Zellen ist gegen das centrale, mit einfacher Intima versehene Gefäss gerichtet. Zwischen den Zellenden und der Gefässintima liegt ein äusserst feiner Faserfilz,[1] der an die Fasermassen um den centralen Zottenraum erinnert. Ob dieser Faserfilz ein Product der Zellen ist, oder eine besondere Bildung darstellt, vermag ich nicht zu entscheiden. Wenn derselbe von Ausläufern der Cylinderzellen gebildet wird, so hätten dann die Cylinderzellen zwei fadenartige Ausläufer, ihre Anordnung und Verbindung wäre dann eine solche, wie sie v. Brunn beschreibt. Die im obigen Citate von Räuber erwähnte feingranulirte, 3—4 μ dicke Schicht ist offenbar mit der centralen Gefässwand identisch.

Ich habe oben angeführt, dass ältere Autoren die Wandung des centralen Gefässes für die Membrana propria der Zellschläuche gehalten haben und Ecker[2] gibt zur Darstellung derselben die Behandlung mit Kalilauge an. Davon unabhängig, bemerkt Räuber,[3] dass sich die von ihm beobachtete Schichte unter anderem auch besonders nach Zusatz von Kalilauge deutlich zeige.

---

[1] »Grenzschicht der bindegewebigen Septa«. Kölliker, l. c.

[2] L. c.

[3] L. c. S. 15.

Kölliker hat die Beobachtung der besprochenen, so verschieden gedeuteten Zone ebenfalls gemacht, und »die scharfe Linie, welche die die Stränge enthaltenden Fächer häufig zu innerst zeigen« nicht als besondere Hülle (Membr. propria), sondern als »Grenzschicht der bindegeweblichen Septa« angesehen.

Der Cylinderzellenschicht des Pferdes ist die des Hundes sehr ähnlich.

Die Cylinderzellen sind hier von etwas plumperem Bau, (v. Brunn), zeigen aber sonst keine wesentlichen Unterschiede. Der Einschluss von gelben, stark lichtbrechenden Körnchen wurde in gleicher Weise wie beim Pferde bei allen zwölf untersuchten Hunden beobachtet.

Bei einigen Individuen waren die Zellen höchst auffallend verändert, und zwar in ganz ähnlicher Weise, wie dies Dostoiewsky[1] für die innere Rindenschicht des Pferdes beschrieben, und als »regressiv metamorphosirt« bezeichnet hat. Dostoiewsky gibt an: »Die Zellen werden kleiner und in ihrem Protoplasma zeigen sich von allen Seiten Einkerbungen, so dass die Zellen eine sternförmige Gestalt annehmen; eine geringe Menge Protoplasma bleibt nur um den Kern herum, die Zellen grenzen sich nicht deutlich von einander ab und scheinen mit ihren Fortsätzen zu verschmelzen, so dass die Rindensubstanz auf Schnitten dieser Stellen gleichsam ein feinstes Gespinnst darbietet«.

Ausserdem zeigten sich auch die Kerne an meinen Präparaten vom Hunde geschrumpft, mit zackigen Rändern versehen, und gleichmässig dunkel gefärbt. Das Gebiet der metamorphosirten Zellen erstreckte sich in manchen Fällen über die ganze äussere Rindenschichte.

*b)* Zellen des inneren Rindenantheils.

Die Cylinderzellen der Pferdenebenniere gehen in einem Abstande von etwa 0·5 *mm* von der inneren Kapseloberfläche allmälig in die Zellen der inneren Schichte, in Kölliker's »rundlich-eckige« Zellen über. (Taf. I, Fig. 1 *p*.)

[1] L. c. S. 279.

Die Form dieser Elemente ist eine sehr wechselnde; sie erscheinen an Längs- und Querschnitten meist polygonal, oval oder quadratisch, häufig aber auch niedrig cylindrisch und in dem letzteren Falle ist die Anordnung immer wieder die der äusseren Rindenzellen. Nach dem Aussehen des Zellleibes und Zellkerns unterschied ich:

*a)* Zellen mit dunklem, fein reticulirtem Protoplasma und rundem, glattrandigen Kern. (Taf. II, Fig. 7 *a*.)

*b)* Zellen mit hellem, von lockerem Maschenwerk erfüllten Leib und einem Kern wie bei *a)*. (Taf. II, Fig. 7 *b*.)

*c)* Zellen, deren Protoplasma in ein sehr lockeres Netz von feinen Fäden verwandelt schien, deren Kern geschrumpft und zackig war. (Taf. II, Fig 7 *c*.)

Diese verschiedenen Zellformen zeigten in der angegebenen Reihenfolge mannigfache Übergänge, und es scheint mir höchst wahrscheinlich, dass ihr differentes Aussehen auf verschiedene physiologische Zustände zurückzuführen sei.

Es liess sich nicht feststellen, dass bestimmte Formen dieser Zellen in bestimmten Zonen der Rinde besonders auffallend vorherrschen; dagegen ist es ein häufiges Vorkommniss, dass innerhalb der einzelnen Stränge z. B. nur dunkle, oder nur helle Zellen liegen. Oft sah ich Stränge, die aus einer Art von Zellen ausschliesslich bestanden, zwischen anderen verlaufen und dadurch besonders markirt erscheinen.

Alle genannten Zellformen enthalten wie die Cylinderzellen stellenweise eine gelbe Körnung, die auch hier an Osmiumpräparaten schwarz gefärbt ist und sich insbesonders in den innersten Rindenpartien anhäuft. Hier erreichen die einzelnen Körnchen eine Grösse bis zu 3 μ und ballen sich zu Haufen zusammen, welche die ganze Zelle einnehmen, den Kern allein freilassen.

Dostoiewsky[1] beobachtete dieselbe Erscheinung beim Pferde und anderen Thieren und bezeichnete solche Zellen als »fettig infiltrirte«.

Die Grösse der Durchmesser der Zellen in dieser Schichte ist beim Pferde etwa 20—30 μ, der des Kernes etwa 6 μ. Gegen die Markgrenze nimmt die Grösse der Zellen etwas ab.

---

[1] L. c. S. 282.

Beim Hunde sind die Verhältnisse dieselben, nur tritt oft die »regressive Metamorphose«, welche Dostoiewsky erwähnt, auch in dieser Schichte ein, wodurch das Gewebe das Aussehen eines Netzwerkes mit blasigen Maschen erhält.

Auf einen Befund an den Kernen der inneren Rindenzellen des Pferdes glaube ich noch insbesondere aufmerksam machen zu sollen.

Es zeigte sich, dass die Kerne der erwähnten Zellformen *a)* und *b)* neben dem Kernkörperchen in den Maschen des Kerngerüstes, sowie insbesonders an der Kernwand kleine, rundliche chromatische Brocken enthalten (Taf. II, Fig. 8). In anderen Kernen lagen dicht an der Kernwand 2–3 chromatische Klumpen von der Grösse der Kernkörperchen, die aber nicht ganzrandig und rund, sondern aus einigen (3—4) chromatischen Kugeln zusammengesetzt schienen. In sehr zahlreichen Fällen beobachtete ich nun, dass solche chromatische Kugeln oder Kugelcomplexe theilweise oder ganz ausserhalb der Kernwand im Zellleibe lagen (Taf. II, Fig. 8).

Es scheint demnach in den Zellen der inneren Rindenschicht der Pferdenebenniere ein Auswandern von chromatischer Substanz aus dem Kerne in Form von kleinen Kugeln oder höckerigen Kugelcomplexen stattzufinden.

Dieser Vorgang hat Ähnlichkeit mit dem erst im vergangenen Jahre von Holl[1] an der menschlichen Eizelle und von Jarisch[2] an Oberhautpigmentzellen der Froschlarve beobachteten Austritt von Kernsubstanzen in den Zellleib.

Manche Kerne waren an einer Stelle durch die austretenden chromatischen Brocken in einen spitzen Fortsatz ausgezogen. (Fig. 8 *a*). An den ausgewanderten, grösseren Klumpen bemerkt man deutlich, dass sie aus einzelnen kleineren Antheilen zusammengesetzt sind, und es ist deren Zusammenhang in manchen Fällen ein sehr lockerer.

---

[1] M. Holl, Über die menschliche Eizelle. Vorläufige Mittheilung. Anatomischer Anzeiger 1891. Nr. 19.

[2] Jarisch, Über die Bildung des Pigmentes in den Oberhautzellen. Arch. für Dermat. u. Syph. 1889.

### 2. Die übrigen untersuchten Thiere.

Von den übrigen Thieren lassen sich die Nager (Maus, Ratte, Kaninchen, Meerschweinchen) mit den Insectenfressern (Maulwurf, Igel) und den Handflüglern (Fledermaus) in eine Gruppe zusammenfassen. Bei den genannten Thieren findet man im äusseren Theil der Rinde Zellen, welche an die beim Pferde beschriebenen erinnern, mit ihnen verwandt zu sein scheinen, und es fällt meist nicht schwer, die früher beim Pferde unter *a) b)* und *c)* beschriebenen Zellformen wieder zu erkennen, oder wenigstens eine oder zwei derselben vertreten zu finden. Die Gestalt der Zellen ist mannigfachen Abweichungen unterlegen.

Beim Kaninchen besteht die ganze Rinde mit Ausnahme der innersten Partien (der Zona reticularis Arnold's und Gottschau's) aus Zellen mit lockerem, protoplasmatischen Netzwerk und rundem Kern; die Zellen nahe der Kapsel sind halbmondförmig oder rechteckig mit schwacher Krümmung, oder haben die Form eines gebogenen Keils. Ihre Concavität ist stets nach aussen gerichtet; sie sind kleiner als die in den inneren Partien gelegenen Elemente und die dicht stehenden Kerne bedingen die dunkle Färbung der äussersten Rindenzone (Gottschau).

Es erinnern die sichel- und keilförmigen Elemente an die hochcylindrischen Zellen beim Pferde und Hunde, und es bietet überhaupt die Nebennierenrinde des Kaninchens am meisten Annäherung zu der jener Thiere.

Wie Gottschau bemerkt, trifft man zwischen je zwei Zellen häufig sichelförmige, helle Räume, die er als Schrumpfungserscheinungen deutet. Ich fand dieselben an vielen und verschieden behandelten Präparaten regelmässig wieder.

Weiter centralwärts liegen grössere Zellen von kubischer und polygonaler Gestalt, die gegen die Markgrenze hin in platte, langgestreckte Formen mit dunklem, fein reticulirten Protoplasma übergehen. Ich vermuthe, dass diese häufig eine körnige Einlagerung enthaltende Zellen es sind, welche Gottschau[1] für das Kaninchen und andere Thiere als »braune Zellen« anführt.

[1] L. c. S. 482.



Beim Meerschweinchen sind die Verhältnisse ganz ähnliche. Die hellen, halbmondförmigen Zellen sind etwas plumper, die Keilformen herrschen vor. In der innersten Schichte ist der Zellleib sehr stark tingirbar und die Zellgrenzen scheinen oft verwischt. Eine körnige Infiltration färbt manche Zellen gelb.

Bei der Maus und der Ratte lässt sich (namentlich an Osmiumpräparaten) erkennen, dass sich eine äussere, hellere, von einer inneren, dunkleren Rindenschichte scheidet. Jene besteht aus den hellen Zellen mit weitmaschigem Protoplasmanetz, diese aus fein reticulirten Elementen. Halbmondförmige, stark gekrümmte Zellen mit zwischenliegenden ähnlich gestalteten Lücken reichen von der Kapsel bis zum Mark.

Die Rattennebenniere zeigt in der Nähe der Kapsel auch die erwähnten, mit geschrumpften Kernen versehenen Zellen.

Einen Radiärschnitt durch die Rinde der Fledermausnebenniere stellt Taf. II, Fig. 6 dar. Nächst der Kapsel liegen helle, centralwärts dunkle Zellen, welch' letztere bei der Behandlung mit Müller'scher Flüssigkeit und Hämatoxylinfärbung einen eigenthümlichen grauen, weichen Ton annehmen, wie er ähnlich auch bei den Cylinderzellen des Pferdes beobachtet wurde.

Die Form der Zellen ist — wie ersichtlich — grösstentheils cylindrisch (Fig. 6 *zi*), doch trifft man auch auf sichelförmige Gebilde, wie bei den Nagern. (Taf. II, Fig. 6 *s*.)

Beim Maulwurf und Igel unterscheiden sich die Rindenzellen in den einzelnen Schichten nur durch ihre Grösse und ihren Körnchengehalt.

An der Kapsel und an der Rindenmarkgrenze fand ich stets durch ihre Osmiumsäurereaction sehr leicht ersichtlich zu machende Körnchen in grosser Zahl, während die mittleren Rindenpartien nur wenige solche aufwiesen. Die centralen Zellen sind bedeutend kleiner als die peripheren.

Über das Rind liegen ausführliche Untersuchungen von Stilling,[1] Räuber[2] und Dostoiewsky[3] vor, deren Resultate

[1] H. Stilling, Zur Anatomie der Nebennieren. Virch. Arch. f. path. Anat. u. Phys. 1887, Bd. 109, S. 324.

[2] L. c.

[3] L. c.



zum grössten Theile mit denen meiner Beobachtungen übereinstimmen. In der äussersten Rindenzone fand ich schmale, cylindrische Zellen mit rundem, oder ovalen centralen Kern, wie sie Stilling[1] beschreibt; dagegen konnte ich die Pigmentzellen mit verästelten Fortsätzen Stilling's — auch an den Organen scheckiger Thiere — weder in der Kapsel noch im Innern des Organs antreffen.

Während die erwähnten äusseren Rindenzellen ein glasiges Ansehen haben, liegen in der ganzen, sehr weit ausgebreiteten inneren Rindenpartie wieder die dunkeln, fein reticulirten polygonalen Zellen.

Von ähnlicher Beschaffenheit sind die Rindenzellen beim Schwein und der Ziege. Bei einer neugeborenen Ziege fand ich die Zellen der äussersten Zone hochcylindrisch wie beim Pferde.

Die Rinde der Katzennebenniere weist drei sehr different aussehende Arten von Zellen auf, wovon zwei bereits von Dostoiewsky[2] beschrieben wurden. Man unterscheidet Zellen mit sehr hellem, feinkörnigen Protoplasma, ausgerandetem, dunklen Kern; ferner Zellen mit sehr grobreticulirtem (bei oberflächlicher Betrachtung grobkörnig aussehendem) Protoplasma und rundem oder wenig geschrumpftem Kerne; beide Arten zeigen sehr scharfe Zellgrenzen und erinnern mich an die in menschlichen Haarbalgdrüsen beobachteten zwei Secretionszellformen; endlich Zellen mit dunklem, stark färbbarem Leib und blasigem Kern mit deutlichem Kernkörperchen. Die letzteren Zellen sind wenig scharf contourirt und kleiner als die vorerwähnten; sie finden sich in den inneren Rindenpartien bis ans Mark und haben in Form, Structur und Anordnung auffallende Ähnlichkeit mit den Leberzellen der Säuger. Die grobreticulirten und feinkörnigen Zellen bilden die äussere Rindenschichte, und zwar herrschen die erstgenannten vor. Von den hellen bis zu den dunkeln Zellen finden sich zahlreiche Zwischenformen.

---

1 L. c. S. 325, 327.
2 L. c. S. 280.



Die Erforschung des Baues der menschlichen Nebenniere ist ungemein schwierig; es gelang nicht über die Verhältnisse vollständig ins Klare zu kommen. Die Form und Structur ist hier eine sehr mannigfaltige. Manche Zellen der peripheren Zone haben Ähnlichkeit mit den glasigen Zellen des Rindes, die centralen Rindenzellen mit den dunkeln feinreticulirten desselben Thieres.

An der Rindenmarkgrenze liegen kleine Zellen mit eingelagerten gelben Körnchen. In den drei mir zu Gebote stehenden — Justificirten 3 Stunden post mortem entnommenen, und mit Rabl's Sublimatpikrinsäure vorzüglich conservirten Organen — suchte ich vergeblich nach einem »körnigen, braunen Pigment«, wie es Räuber[1] fand.

Stellenweise zeigten sich ganz verstreut kleine Kernhäufchen von wenig Protoplasma umgeben, wie sie von Dagonet[2] beim Menschen beschrieben und als lymphoides Gewebe gedeutet wurden.

Aus den hiemit dargelegten Beobachtungen über die Anordnung, die Structur und sonstigen Eigenschaften der die Nebennierenrinde verschiedener Säuger zusammensetzenden Elemente ist ersichtlich, dass dem Bau der Rindensubstanz ein allgemein durchgreifendes Gesetz zu Grunde liegt, dass es aber trotzdem nicht angeht, eine Scheidung von einzelnen concentrischen Rindenzonen bei den verschiedenen Säugern in einem bestimmten Sinne durchzuführen, und dabei ein Eintheilungsprincip, das sich bei einzelnen der untersuchten Thiere bewährt hat, auch auf die Nebennierenrinde aller anderen Thiere zu übertragen, wie dies von manchen älteren Autoren versucht wurde; es würde z. B. nicht gelingen, die beiden beim Pferde als »Schicht der cylindrischen« und »Schicht der rundlicheckigen Zellen« bezeichneten Antheile der Rindensubstanz bei anderen Säugern wiederzufinden, da Zellen vom Charakter der Cylinderzellen des Pferdes nur noch beim Hunde angetroffen werden.

---

[1] L. c. S. 23.
[2] L. c. S. 18.

Arnold[1] theilte die Rindensubstanz der Nebenniere in eine Zona glomerulosa, eine Zona fascicularis (s. fasciculata) und eine Zona reticularis. Schon Kölliker[2] und andere Autoren[3] haben sich dieser Trennung der Rindenschichten nicht angeschlossen und aus den ungemein abweichenden Angaben jener späteren Autoren, welche sich der Arnold'schen Eintheilung bedienten, ist zu ersehen, dass die Abgrenzung der einzelnen Zonen nach derselben durchaus keine präcise und unzweideutige ist. So z. B. nimmt beim Hunde Eberth[4] drei Schichten an, die den Arnold'schen entsprechen, v. Brunn[5] und Gottschau[6] bemerken ausdrücklich, dass eine Zona glomerulosa fehle, Räuber[7] beschreibt eine Zona glomerulosa, Grandry[8] beschreibt zwei Schichten, die sich mit der Z fascicularis und Z. reticularis Arnold's decken, Creighton[9] nimmt wieder eine Glomerulosa an, während Dostoiewsky sich über die Zonenvertheilung beim Hunde gar nicht ausspricht und Arnold selbst über einzelneThiere nichts Specielles angibt.

Zur allgemeinen Verwirrung trug allerdings noch der Umstand bei, dass fast alle Autoren das Eintheilungsprincip Arnold's verkannten. Während Arnold nämlich den Gefässverlauf seiner Eintheilung zu Grunde legte, bemühten sich spätere Autoren eine »haufenweise«, »bündelweise« und »netzartige« Zellenanordnung in den Rindenschichten der verschiedenen Thiere aufzufinden und darnach die Zonen Arnold's abzugrenzen.

Man traf in der That bei allen Thieren an der Kapsel rundliche Zellhaufen und an der Markgrenze eine breite Schichte mit netzartiger Zellanordnung. Die ersteren waren

---

[1] L. c.

[2] L. c.

[3] Eberth, in Stricker's Handbuch der Gewebelehre. 1871, I. Bd. »Die Nebennieren«. Dostoiewsky u. a. S. 508—516.

[4] L. c. S. 510.

[5] L. c. S. 622.

[6] L. c. S. 425.

[7] L. c. S. 12.

[8] L. c. S. 229 u. 234.

[9] L. c. S. 62.

schräg durchschnittene Zellstränge, aus denen die vermeintliche Zona glomerulosa bestand; die Zona reticularis täuschten wenig orientirte Schnitte durch die innere Rindenschichte vor.

Arnold[1] gibt an: »Die zu der Oberfläche der Nebenniere tretenden und unter deren Kapsel in Form beschränkter Gefässbezirke angeordneten, arteriellen Gefässe bilden in der Zona glomerulosa Knäuel. Aus diesen gehen ziemlich weite Gefässschläuche hervor, welche die Zona fasciculata in radiärer Richtung durchsetzen und in gleichmässigen Abständen verlaufen. Durch vielfache Theilung und Verbindung dieser Gefässe wird in der Zona reticularis ein sehr enges Gefässnetz gebildet.«

Bezüglich der Gefässknäuel (»Glomeruli«) in der Glomerulosa, welche von keinem der späteren Autoren gefunden wurden,[2] schliesse ich mich der Ansicht Räuber's[3] an, welcher meint, Arnold verstehe unter den Knäueln »die Bildung von Capillarschlingen, welche dadurch zu Stande kommen, dass die Gefässchen die äussersten Zellhaufen umspinnen und auch ins Innere dieser Haufen treten.« Damit verträgt sich denn auch unsere Anschauung, nach welcher der Querschnitt eines Strangcomplexes an der Kapsel von dem in den Lamellen liegenden Gefässnetz umgeben und mit einem centralen Gefässe versehen erscheint.

An einem genau radiären Schnitte lässt sich jedoch — wie die Abbildung Taf. I, Fig. 1 zeigt — die Arnold'sche Eintheilung in keiner Weise rechtfertigen.

Eine andere Eintheilung der Nebennierenrinde schlägt Creighton[4] vor. Dieser Autor untersuchte accessorische Nebennieren vom Pferde und geht von diesen aus. Er fand darin in Übereinstimmung mit anderen Forschern nur zwei Schichten, die er auch in einer Weise abbildet,[5] wie es dem Sachverhalte an einem meiner Präparate hierüber genau entspricht. Die äussere Schichte ist auf den ersten Blick erkenntlich als die Schichte der Cylinderzellen — die ganze centrale

---

[1] L. c. S. 91.
[2] Siehe Kölliker, S. 520.
[3] L. c. S. 31.
[4] L. c. 4. The limits of the Suprarenal Cortex and Medulla etc.
[5] Fig. 8.

Schichte besteht aus Elementen, die sich in keiner Weise von den inneren Rindenzellen des Organs unterscheiden. Mark — im Sinne der sämmtlichen Autoren — findet sich in accessorischen Organen niemals vor.[1]

Diese Anordnung entspricht auch der nach Dagonet's[2] Angaben zweifach möglichen Entstehungsweise der accessorischen Nebennieren: durch Propulsion oder Segmentation.

Creighton hebt noch besonders hervor, dass die innere Zone durchaus gleichmässig sei und sagt: »The central part is uniform throughout; there being no region of brown coloration, and there is only one way, in which the body can be subdivided into cortex and medulla«. Der einzige Weg sei der, die Cylinderzellenschichte für sich als »Rinde«, die innere Zone und dementsprechend alles, was sich beim Hauptorgan innerhalb dieser »Rinde« befindet, als »Mark« zu bezeichnen.

Creighton trennt dadurch Theile der Rinde, die sich nur beim Pferde und Hunde deutlich, dagegen bei allen anderen Thieren nur unwesentlich unterscheiden, die ineinander übergehen und in Gemeinschaft miteinander die Structuren der Rinde aufbauen, anderseits fasst er zusammen, was anerkanntermassen verschiedenen Ursprungs ist, sehr typisch verschiedene Reactionen zeigt und von allen bisherigen Untersuchern in ganz übereinstimmender Weise auseinander gehalten wurde.

## B. Der Bau der Marksubstanz.

### I. Die Anordnung des Stromas und der Zellreihen.

Schnitte durch die Marksubstanz der in gleicher Weise behandelten Nebennieren verschiedener Thiere zeigen untereinander so grosse Ähnlichkeit, dass die Darlegung der Befunde für alle untersuchten Säuger gemeinschaftlich vorgenommen werden kann.

Die Gefässe des Marks sind sehr zahlreich und, wie es scheint, grösstentheils venöser Natur. Die feinsten Verzwei-

[1] Vergl. Marchand, Über accessorische Nebennieren im Ligamentum latum. Virch. Arch. f. path. Anat. u. Phys. Bd. 92, S. 14.

[2] J. Dagonet, Beitr. z. path. Anat. d. Nebennieren d. Menschen. Zeitschrift für Heilkunde. Bd. VI, 1885, S. 1.



gungen, die mit den Markzellen in enge Beziehungen treten, haben den Charakter von Capillaren und besitzen als Wandung nur eine dünne Intima. Durch Vereinigung der kleinen Äste entstehen immer stärkere Gefässe, die endlich in die Vena centralis münden. Diese verlässt das Organ am Hilus und ergiesst als Vena suprarenalis ihr Blut in die Vena cava inf.

Das bindegewebige Stroma und die zelligen Elemente der Marksubstanz ordnen sich in bestimmter Weise um die Gefässe.

Ein Querschnitt durch ein kleineres Gefäss des Marks (Taf. I, Fig. 1 *ge*) zeigt eine von wenigen zarten Adventitiafasern umsponnene Wandung, von welcher stellenweise feinste, radiär gerichtete Bindegewebsfibrillenzüge abgehen; diese treten zwischen die um das Gefäss radiär gestellten Markzellen, um sich mit einem diese Zellen umfassenden Ring von Bindegewebsfasern zu verbinden.

Der Längsschnitt durch ein ungefähr gleich starkes Gefäss (Fig. 1 *l*) zeigt in entsprechender Weise in einiger Entfernung beiderseits neben der Wandung, dieser parallel ziehende Fasern, welche mit dem Bindegewebe an der Intima durch quere Anastomosen in Verbindung stehen.

Demnach hätte man sich das bindegewebige Stroma des Markes vorzustellen als ein System von Lamellen, welche die Gefässe in der Form von Cylindermänteln rings umgeben und mit den bindegewebigen Antheilen der Gefässwände durch radiäre Septen zusammenhängen. An Schnitten durch das periphere Mark trifft man nirgends Theile des Bindegewebsnetzes, die nicht mit einem der umliegenden Gefäss-, Quer- oder Längsschnitte in der angegebenen Beziehung stehen.

Etwas anders scheinen die Verhältnisse in dem centralen, um die stärksten Gefässstämme liegenden Markantheile zu sein, in welchem Bereiche sich das Gewebe so dicht zusammendrängt, dass eine Entwirrung des Maschenwerks ungemein schwierig ist. Dieser centrale Marktheil fehlt übrigens bei den kleineren Säugethieren in allen Fällen und stellenweise auch bei Pferd und Rind.

Die Anordnung der Markzellen ist, wie bereits erwähnt, eine mit dem Längsdurchmesser zum Gefässlumen radiäre.

Am Querschnitt entstehen durch diese Anordnung die »Strahlenkränze« (Räuber), am Längsschnitte breite Säume von Zellreihen, die von den Autoren mit Cylinderepithelien verglichen wurden. Sehr auffallend ist die streng basale Lagerung der Zellkerne, welche auch eine reihige Anordnung derselben bedingt. Nachdem die Kerne überall an dem, vom Gefässlumen entfernten, äussersten Ende der Zelle liegen, kommt es dazu, dass bei parallelem und nachbarlichem Verlaufe zweier Gefässe die Kerne beider Zellstränge eine gemeinsame breite Reihe bilden (Taf. I, Fig. 1 *r*). Dostoiewsky[1] deutet diesen Befund wohl irrthümlich beim Schafe, Schweine und Rind in der Weise, dass er neben basal stehenden auch central stehende Kerne annimmt.

In den durch die radiären Septen gebildeten Fächern liegen stets einige, 2—3 Markzellen gemeinsam.

**II. Die Zellen des Marks**

sind bei allen untersuchten Thieren cylindrisch, und zwar beim Pferd, Rind und Schwein sehr hoch-, bei den niederen, namentlich den kleineren Thieren mehr breit-cylindrisch. Das Protoplasma ist sehr feinkörnig, der Kern rund und scharf begrenzt mit 1—2 Kernkörperchen. Die Farbe des Zellleibes ist bei Carmintinctionen hellrosa, bei Hämatoxylinfärbung hell graublau.

Eine Zellmembran ist nicht nachweisbar, die Zellgrenzen sind selten sehr scharf zu erkennen und wenn das Organ nicht lebenswarm eingelegt wurde, meist nicht mehr ersichtlich.

Die durch v. Brunn[2] erwähnten kurzen Ausläufer der Markzellen fand ich an Schnitten nirgends und auch an Isolationspräparaten, an welchen es übrigens sehr selten gelingt, die ausserordentlich zarten Elemente des Marks unverletzt zu erhalten, konnte ich mich von deren Vorhandensein nicht überzeugen. Die Zellen liegen mit ihren Längsseiten dicht aneinander, mit ihren Schmalseiten einerseits an der dünnen Gefässwand, anderseits an den beschriebenen Bindegewebszügen.

[1] L. c. S. 285.
[2] L. c. S. 624.

Sehr eigenthümlich ist die von Henle entdeckte Reaction der Markzellen auf Chromsäure und deren Salze. Die Braunfärbung erstreckt sich, wie Dostoiewsky im Gegensatze zu v. Brunn's Angabe bemerkt, manchmal auch auf die Zellkerne, sowie bei längerer Einwirkung auch auf die Rindenzellen.

Demnach scheint, dass jener Stoff, welchen Dostoiewsky[1] als die Ursache der Färbung annimmt, und welcher höchst wahrscheinlich in Beziehung zur physiologischen Leistung der Organe steht, sowohl in der Rinde als im Mark enthalten ist.

Das Aussehen der einzelnen Markzellen nach der Behandlung mit Müller's Fl. ist häufig ein verschiedenes; man unterscheidet deutlich gleichmässig gelb gefärbte, von mehr grau gefärbten, körnigen Zellen, welch' erstere an den Wandungen der grösseren, welch' letztere an den kleinen Gefässen vorherrschen.

Schon bei Sublimat- und Alkohol-Fixationen lässt sich eine solche Unterscheidung treffen. Grössere Gefässlumina sind von Zellen umgeben, deren Protoplasma sich ziemlich dunkel färbt, deren Zellgrenzen an der Längsseite kaum mehr erkenntlich sind und deren Kerne nicht mehr das bläschenförmige Ansehen der anderen Markzellkerne haben, sondern geschrumpft unregelmässig geformt und sehr stark tingirt erscheinen (Pferd).

Eine andere Beobachtung machte ich — noch unabhängig von Dostoiewsky's Mittheilungen — am Mark der Pferdenebenniere. Dostoiewsky[2] schreibt: »Studirt man diese Reihen (der Markzellen) genauer, so findet man, dass nicht alle Zellen gleich sind zwischen den eben beschriebenen cylindrischen Zellen, die in Chromsäure und ihren Salzen eine braune Färbung annehmen, liegen runde oder ovale bläschenförmige Zellen mit je einem kleinen excentrisch angeordneten Kern, die sich sehr schwach in Müller's Fl. färben. Mitunter ist die Gestalt solcher Zellen eine becherförmige...... Diese Zellen sind sehr vergänglicher Natur und gehen leicht zu Grunde: in solchem Falle sieht man auf Schnitten zwischen den cylin-

[1] L. c. S. 286.
[2] L. c. S. 285.

drischen Zellen scharf begrenzte leere Räume, deren Form der zu Grund gegangenen Zelle entspricht.«

Auch bei anderer Behandlung (Sublimat; Borax-Carmin), sowie insbesonders bei Härtung und Tinction nach Ramon y Cajal's Methode erhielt ich die becherförmigen Zellen und ovalen Räume Dostoiewsky's sehr deutlich. Der Vergleich der differenten Zellformen im Marke lässt vermuthen, dass es sich auch hier nur um verschiedene physiologische Zustände einer und derselben Art von Zellen handle.

Viele der Markzellen (vom Pferd, Rind, Hund, Igel etc.) enthalten ebensolche Körnchen, wie sie für die Rindenzellen beschrieben wurden, nur in weit geringerer Anzahl.

Von manchen Autoren wurden neben den eigentlichen Markzellen noch andere Elemente des Markes erwähnt, welche nach Holm's[1] Zeichnungen auch mit dessen »zweifelhaft nervösen Zellen« identisch sein dürften. Schon Holm sagt, dass diese Zellen völlig den Charakter von Rindenzellen an sich tragen und es lässt sich auch an seinen Abbildungen (5 *b* und 6 *c*) kein Unterschied zwischen den »zweifelhaft nervösen« und den Parenchymzellen der Rinde erkennen.

Räuber[2] bezeichnet diese, meist durch Nerven- oder Gefässstämme von der Rinde ins Mark eingezogenen Zellen, zuerst als Rindenzellen und Dostoiewsky,[3] der eine Ähnlichkeit dieser Elemente mit echten Nervenzellen gleich mir nicht erkannte, lieferte den Nachweis, dass sie in der That nichts anderes als Rindenzellen sind.

Nerven, sowie echte Ganglienzellen[4] fand ich im Mark aller grösseren Thiere (Pferd, Rind u. a.) in ziemlich grosser Anzahl.

Wenn man die Rinden-Markgrenze verfolgt, wie sich dies bei kleineren Thieren leicht unter dem Mikroskope, bei grösseren

[1] F. Holm, Über die nervösen Elemente in den Nebennieren. Wiener Akad. Ber. Bd. LIII. 1866. S. 314.

[2] L. c. S. 28.

[3] L. c. S. 288 ff.

[4] Über Ganglienzellen d. Nebenniere vergl. auch: Pförtner, Untersuchungen über das Gangl. intercarot. und d. Nebenniere. Zeitschr. f. rat. Med. Bd. XXXIII.

mit freiem Auge ausführen lässt, dann trifft man es sehr häufig, dass dieselbe kein geschlossenes Oval bildet, sondern zuweilen zipfartige Fortsätze in die Rinde entsendet, und sich manchmal sogar bis an die Oberfläche des Organes erstreckt.

Die Marksubstanz liegt in letzterem Falle nur theilweise von der Rinde umgeben — an einer Stelle frei nach aussen, wie dies beim Kaninchen von Mitsukuri[1] beobachtet wurde. Mitsukuri beschreibt beim erwachsenen Thiere sogar einen zweiseitigen, solchen »Markaustritt«, wobei sich das Mark an der Oberfläche des Organs ausgebreitet habe und in Beziehungen getreten sei zu Haufen von Zellen, die den Markzellen geglichen und dieselbe Chromreaction gezeigt hätten. Diese Zellhaufen selbst standen wieder in Verbindung mit Complexen von ähnlichen, aber deutlicher abgegrenzten und mit grösserem Kern versehenen Elementen, die Mitsukuri für Nervenzellen hält. Diese Ganglienzellenstränge schienen ihm in Nervenfaserbündel überzugehen und Ausbreitungen von Nervenstämmen zu enthalten.

Meine Beobachtungen an Stellen solcher »Markaustritte« stimmen genau mit denen Mitsukuri's überein, namentlich konnte ich mich von dem allmäligen Übergange der an der Oberfläche des Organs liegenden Markzellen in wirkliche Ganglienzellen überzeugen (Katze). Bei Hund, Katze, sowie bei Kaninchen, Ratte, Maulwurf und Fledermaus scheint das Vorkommen einer solchen Ausbreitung des Marks, und zwar meist längs der stärkeren Venen (Gottschau) sehr häufig zu sein.

Physiologische Bemerkung. Wie schon Stilling[2] erwähnt, finden sich die seit langer Zeit bekannten feinen Körnchen der Nebennieren nicht nur innerhalb der Rinden- und Markzellen, sondern auch zwischen diesen in Lücken des Gewebes und sie wurden von mir auch in den Blutgefässräumen angetroffen. Dies gab mir die Veranlassung, den Inhalt der Nebennierenvene (Kaninchen) zu untersuchen. Nach-

[1] Mitsukuri, On the Development of the suprarenal Bodies in Mammalia Journal of microscopical Science. London. New Series. Nr. 85.

[2] L. c. S. 327.

dem ich dieselbe mit grösster Sorgfalt und unter Vermeidung jeden Druckes auf das Organ, doppelt unterbunden, herausgenommen hatte, wurde der Inhalt frisch, sowie nach vorhergegangener Härtung der Vene an Schnittpräparaten untersucht. Ich fand darin dieselben Körnchen wie innerhalb des Organes in auffallend grosser Zahl. Sehr häufig waren sie auch noch in dem der Einmündungsstelle der Vena suprarenalis nächstgelegenen Theile der Vena cava.

Die Körnchen finden sich im Blute dieser Venen einzeln oder in kleine Conglomerate vereinigt und unterscheiden sich nicht von dem im ganzen Körperblute der Säuger vorgefundenen Körnchen fraglicher Herkunft.

Der Vergleich des Nebennierenvenenblutes mit dem Blute der vorderen Extremität und des linken Herzens vom nämlichen Thiere ergab, dass die Körnchen in dem ersteren in der 40-fachen relativen Zahl zu den rothen Blutkörperchen vorhanden waren.

Die Beobachtung von Körnchen in dem durch die Vene aus der Nebenniere herausgepressten Safte wurde bereits von Gottschau[1] gemacht.

Das Blut, welches durch die Nebenniere wegen der Weite der in ihr enthaltenen Blutgefässe in langsamem Strome fliesst, kommt mit den Zellen, von denen es nur durch eine zarte Intima getrennt ist, in innigste Beziehung (v. Brunn).

Da nun, wie oben bemerkt, die Körnchen theils in den Zellen liegend, theils in dem Inneren der Gefässe, sowie endlich in der Vena suprarenalis angetroffen werden, so liegt die Vermuthung nahe, dass die in den Zellen gebildeten Körnchen in den Blutstrom der Nebenniere gelangen und durch die Nebennierenvene dem Körperkreislauf zugeführt werden. Die Nebennieren wären demnach als Organe anzusehen, deren Elemente eigenthümliche Stoffe[2] in Form feinster Körnchen aus-

---

[1] L. c. S. 437.

[2] Was die chemische Zusammensetzung dieses den Nebennieren eigenthümlichen Stoffes betrifft, so scheint es sich nach den in neuester Zeit von

scheiden und deren Gefässe die ausgeschiedenen Körnchen aufnehmen und abführen. Die im Blute der Säuger vorhandenen bekannten Körnchen würden demnach — wenigstens zum grossen Theile — aus den Nebennieren stammen.

v. Brunn's[1] Hypothese über die physiologische Bedeutung der Nebenniere geht dahin, dass die Zellen »aus dem Blute irgend einen Bestandtheil aufnehmen, ihn in irgend einer Weise verändern und dem Blute zurückgeben«. Im Vorhergehenden wurde gezeigt, dass von den Zellen der Nebenniere Stoffe in Form von feinsten Körnern gebildet, ausgeschieden und in die Blutbahn überführt werden. Der Annahme, dass diese Körner von Bestandtheilen des Blutes stammen, welche von den Nebennierenelementen aufgenommen und verändert wurden, steht, in Anbetracht der innigen Beziehungen der Zellen der Nebennieren zu dem in ihr kreisenden Blute nichts im Wege; jedenfalls ist aber auf die specifische Fähigkeit der Zellen der Nebenniere, der Production von eigenthümlichen Körnern, die Aufmerksamkeit zu richten.

Nach dem Gesagten schliesse ich mich der Anschauung Stilling's,[2] welcher seinen Untersuchungen über die Lymphgefässe der Nebenniere zufolge, diese als die Abführungswege eines Secrets ansah, nicht an. Auch der heute in Geltung stehenden Ansicht Stilling's, dass die Nebenniere im gesunden Körper zur Pigmentbildung in Beziehung trete, kann ich nicht beipflichten, und zwar hauptsächlich auf Grund des, wie mir scheint, wichtigen Befundes, dass

Alexander (l. c.) ausgeführten Untersuchungen um Cholesterin und Lecithin (»einen der wichtigsten Stoffe für das Nervensystem«) zu handeln. Über die Chemie der Nebennieren vergl. ferner: J. G. Zellweger, Untersuchungen über die Nebennieren. Frauenfeld, 1858. — Virchow, in dessen Archiv. Bd. XII, S. 481—483. — Vulpian, Gaz. méd. 1856, 1857, Gaz. hebdom. 1857. — Seligsohn, Virchow's Archiv Bd. XVIII, S. 355 ff. — Arnold, l. c. S. 104 ff.

[1] L. c.

[2] L. c. vergl. auch Kulmus in Haller's Elementa physiologiae 1575. VIII, S. 65.

sich im Aussehen der Nebennierenelemente bei sehr stark pigmentirten und bei albinotischen Thieren derselben Art (Kaninchen, Maus, Katze, Taube) kein, wenn auch noch so geringer, wesentlicher Unterschied erkennen liess.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Holl, für die Anregung zu derselben und die mir zu Theil gewordene vielfache Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

## Erklärung der Abbildungen.[1]

Fig. 1. Aus einem Radiärschnitt durch die Nebenniere eines 15jährigen Pferdes. Sublimatbehandlung, Friedländer's Hämatoxylin. *K* Bindegewebige Kapsel, *lm* deren Fortsätze in das Innere, *b* Zweige derselben, *lmg* Gefäss in den Fortsätzen der Kapsel, *c, p, α, β* Rindenstränge, *c* äussere Schichte der Rinde mit Cylinderzellen, *p* innere Schichte derselben mit polygonalen (rundlich-eckigen) Zellen. *abg* äusserer Bogen zweier in demselben Fache liegender, *ibg* innerer Bogen zweier aus benachbarten Fächern stammender Rindenstränge, *f* zellige Fortsätze der Rindenstränge, *an* Anastomose der Rindenstränge, *t* Zweige der Rindenstränge, *g* Gefäss zwischen zwei Rindensträngen, *mz* Markzellen. *gc* quergeschnittenes, *l* längs geschnittenes Gefäss im Mark, *r* die basalen Kerne zweier Markzellenreihen (doppelte Kernreihe s. Text).

Fig. 2. Aus einem oberflächen-parallelen Schnitt unmittelbar unter der Kapsel einer Pferdenebenniere. Sublimat, Friedländer's Hämatoxylin, Zeiss, Apoch. 16·0 *mm* Oc. 12. *lm* quergeschnittene lamellenartige Fortsätze der bindegewebigen Kapsel. *A* geschlossener, *B* nicht geschlossener Zellring (Querschnitt eines Hohlcylinders), *C* solider Zellstrang, *D* Querschnitt der Kuppe eines Cylinders (Fig. 1 *abg*), *g* Gefäss im Hohlcylinder (Fig. 1 *g*), *c* Cylinderzellen, *lmg* Gefäss im bindegewebigen Fortsatz der Kapsel.

Fig. 3. Querschnitt der inneren Rindenschichte einer Pferdenebenniere, nahe der Markgrenze. Absol. Alk., Böhmer's Hämatoxylin, Zeiss, Apoch. 16 *mm* Oc. 8. *p* polygonale Zellen (Fig. 1 *p*). *g* Gefässe.

Fig. 4. Aus einem Radiärschnitte durch die Nebennierenrinde eines fünf Tage alten Hundes. Sublimat, Grenacher's Hämatoxylin, Zeiss. Apoch. 16·0 *mm* Oc. 12. *K* Kapsel, *lm* bindegewebiger Fortsatz derselben, *c* Cylinderzellen.

Fig. 5. Aus einem Radiärschnitt durch die Nebennierenrinde eines erwachsenen Hundes. Sublimat, Grenacher's Hämatoxylin, Zeiss Apoch. 16·0 *mm*. Oc. 6. *K* Kapsel, *lm* deren bindegewebige Fortsätze, *ibg* innere Bögen der Rindenstränge, *abg* äussere Bögen der Rindenstränge *c* cylindrische, *p* polygonale Zellen.

Fig. 6. Aus einem Radiärschnitt durch die Nebennierenrinde einer Fledermaus. Müller'sche Flüssigkeit. Friedländer's Hämatoxylin, Zeiss

[1] Die Zellen in den Abbildungen 1 und 6 wurden, um die Zeichnungen einfacher zu gestalten, nach der Natur etwas schematisirt.

Autor delin



Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

Apoch. 8·0 *mm*, Oc. 8. *K* Kapsel, *lm* deren Fortsätze, *za* helle, *zi* dunkle Zellen der Rinde, *s* sichelförmige Zellen, *ibg* innerer Bogen der Rindenstränge, *abg*, äusserer Bogen der Rindenstränge *f* Fortsetzung der Rindenstränge gegen das Mark, *g* Gefäss zwischen zwei Rindensträngen.

Fig. 7. Zellen aus einem Schnitt durch die Nebennierenrinde des Pferdes. Hermann's Flüssigkeit. Zeiss Apoch. 4·0 *mm*, Oc. 18. *a* Zelle mit feinreticulirtem Protoplasma, *b* Zelle mit lockerem protoplasmatischen Netzwerk, *c* Zelle mit sehr weitem Maschenwerk und geschrumpftem Kerne (siehe Text S. 535).

Fig. 8. Zellen aus der inneren Rindenschichte der Pferdenebenniere. Absol. Alk. Friedländer's Hämatoxylin. Zeiss Apoch. 4·0 *mm*, Oc. 18 (siehe Text S. 536).

## XXIV. SITZUNG VOM 17. NOVEMBER 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1892) des 101. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte, ferner das Heft IX (November 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Ferner legt der Secretär folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Gesetzmässiger Vorgang beim Factorenzerlegen eines Polynoms«, von Herrn k. und k. Hauptmann Josef Baschny, Lehrer an der Infanterie-Cadettenschule zu Karlstadt in Croatien.

2. »Luftelektricitätsmessungen im Luftballon«, von Dr. Josef Tuma, Assistent am physikal.-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Emil Weyr in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über algebraische $J_{n-1}^{n}$ auf Trägern vom Geschlechte Eins«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Emerich Selch: »Über das Diresorcin und die Einwirkung der Schwefelsäure auf dasselbe«.

Herr Dr. Jos. Finger, Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über jenes Massenmoment eines materiellen Punktsystems, welches aus dem Trägheitsmomente und dem Deviationsmomente in Bezug auf irgend eine Axe resultirt«.

# SITZUNGSBERICHTE

DER

# KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG I.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER MINERALOGIE, KRYSTALLOGRAPHIE, BOTANIK, PHYSIOLOGIE DER PFLANZEN, ZOOLOGIE, PALÄONTOLOGIE, GEOLOGIE, PHYSISCHEN GEOGRAPHIE UND REISEN.

## XXV. SITZUNG VOM 1. DECEMBER 1892.

Die American Philosophical Society in Philadelphia ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der Feier ihres 150jährigen Gründungsfestes in den Tagen vom 22. bis 26. März 1893 ein.

Herr Dr. V. Hilber in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Fauna der Pereiraïa-Schichten von Bartelmae in Unter-Krain«.

Herr Gejza v. Bukowski übersendet eine vorläufige Notiz über die Molluskenfauna der levantinischen Bildungen der Insel Rhodus.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Über die Temperaturfunction der Zustandsgleichung der Gase«, vor.

Ferner legt der Secretär ein von dem k. k. Bezirkshauptmann i. R. Herrn Emanuel Puchberger in Wien behufs Wahrung der Priorität eingesendetes versiegeltes Manuscript vor, mit der Aufschrift: »Lösung eines mathematischen Problems«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über die Kometenentdeckungen der letzten Zeit, und zwar über jene, welche Holmes am 6. November und über jene, welche Brooks am 20. November l. J. gelang.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung der Herren Director Dr. J. M. Eder und E. Valenta

in Wien über einige neue Linien im brechbarsten ultravioletten Emissionsspectrum des metallischen Calciums.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Le Prince Albert I[er], Prince de Monaco, Résultats de Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Fascicule II. Contribution à l'étude des Spongiaires de l'Atlantique Nord par E. Topsent. (Avec onze Planches.) Publiés sous Sa direction avec le concours de M. Le Baron Jules de Guerne, Chargé des Travaux zoologiques à bord. Imprimerie de Monaco, 1892; 4°.

Adamkiewicz A., Untersuchungen über den Krebs und das Princip seiner Behandlung. (Experimentell und klinisch.) (Mit 8 Tafeln.) Wien, 1893; 8°.

Festschrift für die Mitglieder der XXVI. Wanderversammlung ungarischer Ärzte und Naturforscher: Beiträge zu einer Monographie der königl. freien Stadt Kronstadt. Herausgegeben auf Kosten der Festgemeinde. Kronstadt, 1892; 8°.

---



## XXVI. SITZUNG VOM 9. DECEMBER 1892.

Herr Geheimrath Prof. Dr. Albert von Koelliker in Würzburg dankt für seine Wahl zum ausländischen Ehrenmitgliede der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. F. Mertens in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über einen algebraischen Satz«.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. C. Claus überreicht die Fortsetzung des von ihm herausgegebenen Werkes: »Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest«. Bd. X, Heft II. 1892.

Ferner überreicht Herr Hofrath Claus eine Abhandlung unter dem Titel »Die Anatomie der Pontelliden und das Gestaltungsgesetz der männlichen Greifantenne«.

## XXVII. SITZUNG VOM 15. DECEMBER 1892.

Der Secretär legt den 59. Band (Jahrgang 1892) der Denkschriften und die aus demselben veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (Erste Reise), ferner das erschienene Heft VIII (October 1892) des 101. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung: »Zur Geschichte und Kritik des Carnot'schen Wärmegesetzes«.

Ferner übersendet Prof. Mach eine vorläufige Mittheilung des Herrn Med. Cand. W. Pascheles: »Über ein elektrisches Mass der Circulation und Resorption in der menschlichen Haut«.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine von A. Zoebl und C. Mikosch in Brünn ausgeführte Arbeit, betitelt: »Die Function der Grannen der Gerstenähre«.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: »Über Vervollständigung von Involutionen auf Trägern vom Geschlechte Eins und über Steiner'sche Polygone« (II. Mittheilung).

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Prof. Karl Kolbenheyer unter dem Titel: »Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Tagestemperatur«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. C. Pomeranz: »Über das Bergapten« II.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Director Dr. J. M. Eder in Wien: »Über die Verwendbarkeit der Funkenspectren verschiedener Metalle zur Bestimmung der Wellenlänge im Ultravioletten, mit Bezug auf das Spectrum des Sonnenlichtes, Drummond'schen, Magnesium- und elektrischen Bogenlichtes«.

Der Vorsitzende Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: »Über das Gleichgewicht der Elektricität auf einer Scheibe und einem Ellipsoide«.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht einen IV. vorläufigen Bericht über: »Eine neue magnetische Aufnahme Österreichs«.

Herr Dr. H. Strache, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn S. Iritzer ausgeführte Arbeit: »Über die Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung«.

Herr Dr. Josef Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Arbeit, betitelt: »Beiträge zur Histologie und Histogenese der quergestreiften Muskelfasern des Menschen und einiger Wirbelthiere«.

---

**Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:**

Otto Herman, J. S. v. Petényi, der Begründer der wissenschaftlichen Ornithologie in Ungarn 1799—1855. Ein Lebensbild. Schriften des ungarischen wissenschaftlichen Comités für den II. internationalen ornithologischen Congress. (Mit Titelbild.) Budapest, 1891; 4°.

Weinek J., Astronomische Beobachtungen an der k. k. Sternwarte zu Prag in den Jahren 1888—1891, nebst Zeichnungen und Studien des Mondes. Appendix zu den Jahrgängen 49—52. Prag 1893; 4°.





